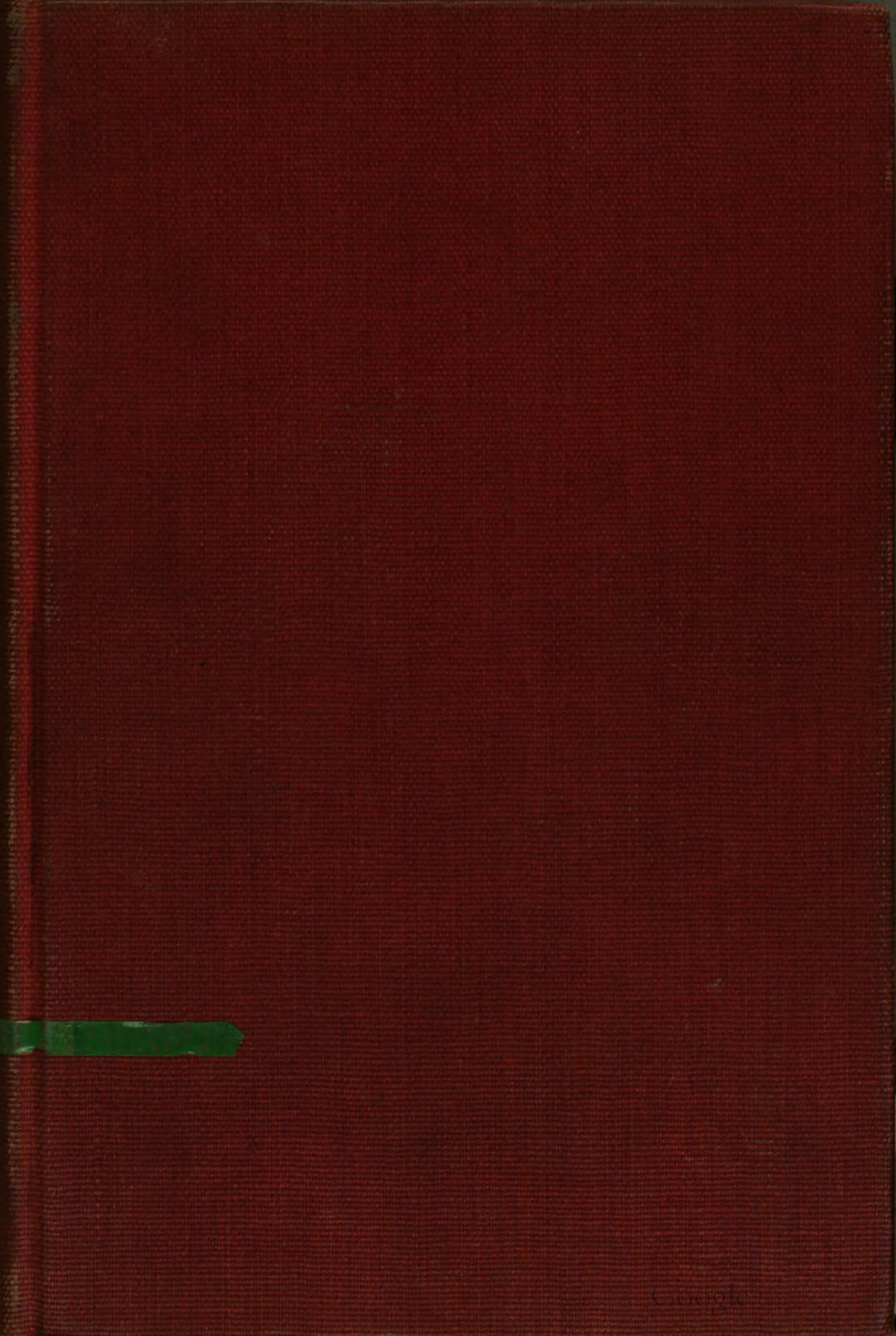
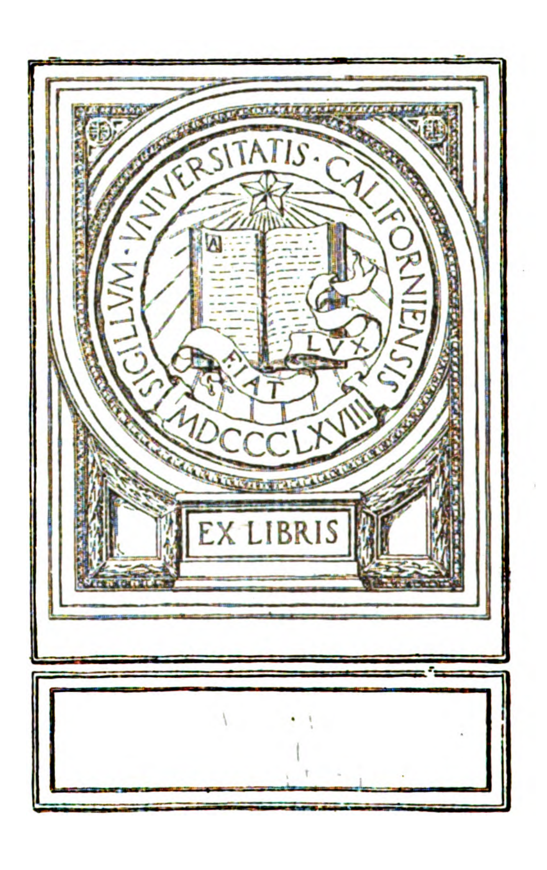



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



XVII. Band. Ausgegeben im August 1917. Heft 1 u. 2.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum

o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit drei Tafeln





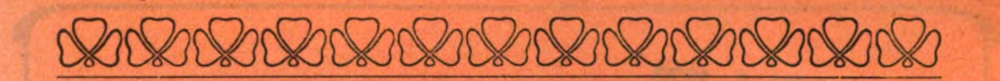
1917

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16



Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

H. Lehmann, Beiträge zur Theorie und Praxis der Farbenstereoskopie. (Mit 11 Figuren im Text.)

Eduard Schloemann, Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Bergstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

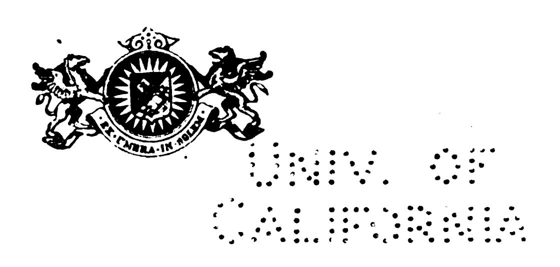
H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XVII

Mit 4 Tafeln



Leipzig, 1918

Verlag von Johann Ambrosius Barth



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des XVII. Bandes.

(August 1917 bis Juni 1918.)

Originalarbeiten.

Namen- und Sachregister.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1917. Heft 1/2.

Jod und Jod-Thiocarbamid als subtraktive[1]) Abschwächer für Negativ und Positiv.

Von

S. Becher und M. Winterstein (Rostock).

Mit 3 Tafeln.

Die Möglichkeit, das Silber eines photographischen Bildes durch Einwirkung von Jod in Jodsilber überzuführen, ist von der photographischen Technik nur gelegentlich ausgenutzt worden. Im nassen Collodiumverfahren hat man auf diesen Prozeß eine Verstärkungsmethode gegründet, bei der das Jodsilber durch Einwirkung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium in schwarzes, stark deckendes Schwefelsilber übergeführt wird.

Umgekehrt läßt sich auf die Umsetzung des Bildsilbers in Jodsilber aber auch ein Abschwächungsverfahren gründen; denn das Jodsilber läßt sich auflösen. Ein solches Jodabschwächungsverfahren wird im folgenden beschrieben; es hat bisher in die photographische Praxis keinen Eingang gefunden, sei es dadurch, daß der Weg ganz unbeachtet blieb, sei es, weil bei gelegentlichen Anwendungen des Jod zu ähnlichem Zwecke seine Vorteile nicht zum Bewußtsein kamen. In den bekannten Kompendien und Handbüchern von David (1905 und 1916), Lüppo-Cramer (1903), Miethe (1902), Schmidt (1915), Stolze (1903) H. W. Vogel (1897), E. Vogel-Weiss (1916), Luther (1899) findet sich überhaupt keine Notiz über Jodabschwächung, doch ist das Jod für einige verwandte

[1]) Bekanntlich bezeichnet man einen Abschwächer als „subtraktiv", wenn er bei seiner Einwirkung sowohl an den dünnen Partien wie an den dichten Stellen eines Negativs ungefähr gleichviel fortnimmt. Er heißt „subproportional", wenn er von den Dichten weniger Silber entfernt als von den schwachen Negativteilen. Umgekehrt greift ein „proportionaler" Abschwächer die dichten Stellen entsprechend der größeren Silbermenge stärker und ein „superproportionaler" sogar unverhältnismäßig stärker an. Vgl. Fig. 3. Es handelt sich bei dieser Einteilung um Scheidung repräsentativer Typen, die aber durch Zwischenformen verbunden sind, selbst ein und derselbe Abschwächer kann, je nach der Konzentration oder der Einwirkungsdauer, verschieden arbeiten. (Vgl. über diese Klassifikation R. Luther 1910 und E. Goldberg 1912 S. 751 und 752).

Spezialzwecke angewendet worden, so von H. W. Vogel (nach F. Schmidt 1912, S. 176, und 1915, S. 68) zur Beseitigung von Grünschleier, von Schering (nach H. Schmidt 1907, S. 115, und E. Vogel 1916, S. 241) zur Entfernung entwickelter Scheuerstreifen von glänzendem Bromsilberpapier, von A. Lainer (nach F. Schmidt 1912, S. 293) zur gänzlichen Beseitigung einzelner Bildstellen oder endlich zum Schreiben auf der Schichtseite von Silber-Negativen (F. Schmidt 1912, S. 391) und -Positiven (Eder 1912, S. 147). Von solchen Spezialanwendungen hätten Versuche über die Anwendung des Jods zum Abschwächen ausgehen können, doch scheint bisher niemand auf die wertvollen Eigenschaften aufmerksam geworden zu sein, die eine allgemeine Verwendung des Jods als Abschwächer angebracht erscheinen lassen.

Das ist um so auffallender, als sich in Reproduktionsanstalten eine Verbindung des Jods, das Jodcyan, als Abschwächungsmittel einen Platz erobert zu haben scheint. Der schon von Monckhoven (Traité de Phot. 1880, p. 190) angegebene Jodcyanabschwächer wurde von Eder zur Abschwächung von Strichreproduktionen und Rasternegativen (Autotypien) beim nassen Kollodiumverfahren empfohlen (Eder 1895, S. 277 und 315, ferner 1912, S. 46 u. 47). Der Jodcyanabschwächer wird hergestellt durch Zugabe einiger Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 2 : 100) zu 4—1 % Cyankaliumlösung in Wasser, wobei die Jodkaliumlösung unter Bildung von Jodcyan entfärbt wird [1])

Cyankalium übt bekanntlich schon für sich eine nicht unbedeutende abschwächende oder wenigstens klärende Wirkung aus, es setzt bei Luftzutritt etwas Silber zu AgCN um, das in Verbindung mit KCN als Komplexsalz auftritt. Bei der Abschwächung durch Jodcyan scheint jedoch nicht die Bildung von AgCN, sondern von AgJ, also das Jod vorherrschend zu sein; in der Tat erhält man auch eine Abschwächung, wenn man das Negativ erst mit Jod-Jodkaliumlösung und darauf zur Lösung des Jodsilbers mit Cyankalium behandelt, genau so wie man durch vorherige Anwendung von Quecksilberchlorid, Eisenchlorid oder Kupferchlorid Chlorsilber erhält, das sich gleichfalls durch Fixieren entfernen läßt.

[1]) Eder (l. c.) und Hanneke, der den Jodcyanabschwächer gleichfalls für das nasse Kollodiumverfahren anführt (1913, S. 70), erwähnen den Jodcyanabschwächer für die Behandlung von Gelatineplatten nicht, obwohl er auch dafür — wie wir uns überzeugten — anwendbar ist. Ausschlaggebend aber für die Beschränkung des Jodcyanabschwächers auf ein Spezialgebiet der Photographie ist die enorme Giftigkeit des dabei verwendeten Cyankaliums.



Beim nassen Kollodiumverfahren, bei dem gern Cyankali zum Fixieren verwendet wird, liegt es nahe, auch zum Abschwächen Cyankali anzuwenden. Cyankalium ist an sich auch zur Lösung des gebildeten Jodsilbers weitaus am besten geeignet; denn eine 5%ige Lösung davon löst über 13mal soviel Jodsilber, als eine starke (20:100) Fixiernatronlösung; dagegen ergibt beim Bromsilber ein Vergleich der Lösungsvermögen der genannten Konzentrationen für Cyankali nur einen geringen Vorteil, und Chlorsilber endlich ist in jener Thiosulfatlösung mehr als doppelt so reichlich löslich.

Trotzdem reicht die Löslichkeit des Jodsilbers in starken Fixiersalzlösungen durchaus hin, um das bei Jodabschwächung gebildete Jodsilber zu lösen. Wir verwendeten daher bei unseren Versuchen von vornherein starke Fixiernatronlösungen (1 : 4 Wasser), die das Jodsilber einer abgeschwächten Platte in kürzester Zeit, jedenfalls in wenigen Minuten entfernen. Damit ist dem von uns empfohlenen Jodabschwächer allgemeine Anwendbarkeit auch außerhalb der Reproduktionsanstalten verliehen.

Die Anwendung des Fixiernatrons an Stelle des Cyankaliums bringt noch einen anderen wesentlichen Unterschied mit sich. Der Jodcyanabschwächer kann und wird in Mischung, in einer einzigen Lösung angewendet, das Jodcyan entfaltet seine umsetzende Wirkung in der Cyankaliumlösung, die das Umsetzungsprodukt gleich bei der Entstehung auflöst. Er verhält sich in dieser Hinsicht genau so, wie der Farmersche Blutlaugensalzabschwächer, bei dem die Umsetzung des Silbers in Cyansilber in Gegenwart von Fixiersalz erfolgt, das auch hier sofortige Lösung des Umsetzungsproduktes bewirkt. Das Ferricyankalium wird in der für die Abschwächung erforderlichen Zeit vom Fixiersalz nicht zersetzt, so daß auch hier Silbersalzbildung und Lösung gleichzeitig in derselben Lösung stattfinden können, wie beim Jodcyanabschwächer, bei dem das Jod zwar entfärbt und in Jodcyan übergeführt wurde, aber ohne Verlust der Fähigkeit, Jodsilber zu bilden.

Im Gegensatz dazu erleidet das Jod in Thiosulfat nicht nur die bekannte Entfärbung, sondern verliert durch Überführung in Jodnatrium auch seine silberumsetzenden Eigenschaften, denn Jodnatrium verwandelt ebenso wie Jodkalium das Bildsilber nicht in Jodsilber[1]) um, dieses bildet vielmehr in Fixiernatron umgekehrt Na-J.

[1]) Eine Lösung von Jodkali (1 g) in Fixiernatron (100 ccm 25%), wie sie A. Lainer zum Entschleiern empfohlen hat (Hanneke 1913, S. 41), erscheint uns zum wenigsten unrationell. Obwohl wir die Negative nach Vorschrift 8—10 Stunden (!)



Man kann also umsetzendes und lösendes Mittel in diesem Falle im Gegensatz zum Jodcyan- und Ferricyankaliumabschwächer nicht mischen, sondern muß sie in getrennten Lösungen zur Anwendung bringen. Das könnte als Nachteil unseres Abschwächers gegenüber dem Jodcyan- und dem Farmerschen Abschwächer erscheinen, ist aber in Wahrheit ein Vorteil. Denn die Vernichtung der Jodwirkung durch das Fixiersalz bedeutet gleichzeitig eine momentane Unterbrechung der Abschwächung, da die Thiosulfat-Jodumsetzung bekanntlich auch in verdünntesten Lösungen stattfindet und sich daher sofort auch in den tieferen Schichten der Bildgelatine geltend macht.

Umgekehrt zeigt sowohl der Jodcyanabschwächer als auch der Farmersche Blutlaugensalzabschwächer eine unangenehme Nachwirkung. Nimmt man das Bild erst in dem Augenblick aus dem Farmerschen Abschwächer, in dem es gerade den gewünschten Grad der Abschwächung aufweist, so findet man es später zu weit abgeschwächt; diese unangenehme Eigenschaft ist jedem bekannt, der einmal mit diesem gebräuchlichsten Abschwächer gearbeitet hat; man findet deshalb in Lehrbüchern unverzügliches lebhaftes Waschen nach der Anwendung anempfohlen (z. B. bei David 1905, S. 98 und 1916, S. 106 u. 107; Eder, 1912, S. 31; Hanneke 1913, S. 39; Miethe 1901, S. 250; F. Schmidt 1912, S. 194 und E. Vogel 1916, S. 192). Sie warnen ausdrücklich vor der Nachwirkung und raten, die Behandlung schon vor völliger Erreichung des gewünschten Abschwächungsgrades zu unterbrechen. Es ist jedoch sehr schwer, in solchen Dingen den richtigen Augenblick zu treffen. Selbst saures Fixiersalz unterbricht die Abschwächung nicht sofort[1]); und konzentrierte saure Sulfitlauge gebraucht sogar eine bis mehrere Minuten, um einen Zusatz von 10%iger Lösung von rotem Blutlaugensalz zu Ferrocyankalium zu reduzieren, das, nebenbei bemerkt, auch seinerseits, wenn auch nur langsam, im Laufe von Stunden abschwächend wirkt. Die resultierende Abschwächung ist dabei übrigens eine mehr proportionale als bei dem Ferricyankalium-

in der Lösung ließen, war die Wirkung gering und muß zudem teilweise auf das Fixiernatron allein bezogen werden, dessen abschwächende Wirkung in so langer Zeit sich geltend macht.

[1]) Miethe (1902, S. 250) rät sogar den Blutlaugensalzabschwächer mit saurer Fixiernatronlösung anzusetzen, die Abschwächungslösung sei dann auch in gemischtem Zustand längere Zeit haltbar. An der zitierten Stelle gibt Miethe die geeignete Ansäuerung nicht an; allgemein können wir dem Rat nicht zustimmen.



abschwächer (Versuch 32), das schwarze Bild hellt sich durch Umfärbung in braune Tone auf.

Der Jodcyanabschwächer mit Cyankalium leidet, wie wir bei zahlreichen Versuchen erkannten, an demselben Übelstand der Nachwirkung. Wir stellten fest, daß sich die Jodwirkung des Jodcyans durch Nachbehandlung mit Fixiersalzlösung unterbrechen läßt, daß aber die Cyanwirkung erhalten bleibt. Diese Wirkung ist jedoch viel erheblicher als man denken könnte. Reine Cyankaliumlösung von 2—3 % stellt schon für sich genommen einen sehr wirksamen Abschwächer, z. B. für Entwickelungspapier dar, mit der man einen dichter Schleier in 2 Minuten beseitigen kann. Streifen 1, Fig. 1 a, wurde in 3 %iger KCN-Lösung in 2,5 Minuten entschleiert, und zwar in ausgezeichnet subtraktiver Weise. Dann wurde 2 % Jod-Jodkaliumlösung (1 : 2 : 200 Wasser) zugefügt und der mit 1 identische Streifen 2 eingelegt. Durch die Jodwirkung wurde die Abschwächungswirkung in einer Minute erreicht. Endlich wurde nunmehr zu der Lösung die der Jodmenge äquivalente Thiosulfatmenge zugesetzt und Streifen 3 unmittelbar nachher eingelegt. Dieser Streifen wurde wieder in genau derselben Zeit zu demselben Grade abgeschwächt, wie der in der reinen KCN-Lösung behandelte. Die Jodlösung wurde außer Kraft gesetzt, während die Cyankaliwirkung blieb (Versuch 34). Endlich (Versuch 35) wurde nun ein Übermaß von Thiosulfat zugesetzt (50 ccm Konzentr. 1 : 4 zu 50 ccm 3 % KCN). Durch diese Verdünnung auf die Hälfte wurde das Abschwächungstempo des Cyankaliums auf die Hälfte herabgesetzt, in doppelter Zeit ergab sich aber dieselbe Abschwächung wie vor dem Fixiersalzzusatz. Damit kann als bewiesen gelten, daß nur die Jod-, nicht aber die Cyankaliwirkung des Jodcyanabschwächers durch Fixiersalz gehemmt wird (vgl. auch Fig. 7, Streifen 2). Zur Unterbrechung der Abschwächungswirkung des Jodcyanabschwächers würde also auch das Cyankali noch eine besondere Nachbehandlung (etwa durch ein Oxydationsmittel) notwendig machen.

Die unkontrollierbare Nachwirkung des Farmerschen Abschwächers würde an sich bedenklich genug sein, um den Stab über ihn zu brechen, man wird aber auf die eigenartig subtraktive Wirkung des Blutlaugensalzabschwächers hinweisen und ihn deshalb unentbehrlich finden. In der Tat arbeitet der Farmersche Abschwächer von der Oberfläche her in die Tiefe, beseitigt zuerst einen allgemeinen Schleier, dann erst die Halbtöne und läßt die Schwärzen dementsprechend lange wenig beeinflußt. Hierzu sei zunächst be-

merkt, daß nach unseren Versuchen reine Cyankalilösung ebenso subtraktiv abschwächt[1]) (Fig. 1b) und, abgesehen von der Giftigkeit, dem Farmerschen Abschwächer vorzuziehen ist. Auch der Jodcyanabschwächer wirkt in gleicher Weise (Fig. 1a), wie sich schon aus seiner Verwendung zur Reduzierung der Rasterpunkte (Eder, 1912, S. 47), zur Entschleierung (Eder 1897, S. 277 u. 315) und Klärung (Hanneke 1913, S. 70) von Negativen beim nassen Kollodiumverfahren entnehmen läßt, und wie unsere Versuche für Gelatine-Negative und -Positive bestätigten. Unsere Beobachtung, daß auch Jod für sich eine ausgesprochen subtraktive Abschwächungswirkung zeigt, wurde der Anlaß zu dieser Mitteilung. Eder (1897, S. 277) behandelt die Umsetzung des Silberbildes in Chlorsilber durch Anwendung von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Quecksilberchlorid ohne einen Unterschied gegenüber der Jodwirkung zu erwähnen, auch Namias übersieht die Besonderheit der Jodwirkung, indem er sie mit der Chloridwirkung zusammenwirft und als bedeutungslos beiseite läßt (1907, S. 321). Wie falsch dieses Zusammenwerfen ist, zeigt der Vergleich der 3 Streifen von Figur 2 (Versuch 24, ferner weitere Versuche 25, 26, 21—23), von denen der erste mit Jod, der zweite mit Alaun-Permanganat, der dritte mit Kupferchlorid abgeschwächt wurde. Streifen 4 ist ein unveränderter Kontrollstreifen. Es ist deutlich, daß $KMnO_4$, wie bekannt, ungefähr proportional abschwächt, Kupferchlorid deutlich die Schwärzen unter Schonung der Weißen angreift, wogegen Jod die schwachen Töne abträgt, ohne die Tiefen wesentlich anzugreifen. Jod und Kupferchlorid verhalten sich also diametral verschieden, indem ersteres wie Blutlaugensalz, letzteres dagegen wie Persulfat wirkt!

Entsprechende vergleichende Versuche wurden auch mit Stufenstreifen von Platten angestellt, wobei stets, wie auch bei den Versuchen mit Papieren, die nächste Stufe doppelt so lange exponiert war wie die vorige. Die gebrauchten Papierstufenstreifen waren Abzüge eines solchen Plattennegativs. Bei den Platten ließ

[1] Auch Miethe bemerkt (1902, S. 250), daß Cyankaliumlösungen „hauptsächlich in den Schatten wirken" und glaubt, daß sie deshalb praktisch nicht gebraucht würden. Namias urteilt ähnlich (1907, S. 319): „Das Cyankalium hat den Nachteil, daß es zu sehr auf die Halbtöne der Negative wirkt." In Wirklichkeit handelt es sich nicht um einen Nachteil, sondern um eine ausgesprochene Abschwächungsart, die nicht für alle Abschwächungsaufgaben, für einige (Entschleierung) aber besonders geeignet ist.



sich auch der Ammon.-Persulfatabschwächer anwenden, der bei dem gewählten Papier (Ridax) versagte (sowohl mit H_2SO_4-Zusatz als auch in 15%iger Kalialaunlösung, in der Persulfat bei Platten, ähnlich wie Permanganat (F. Schmidt 1912, S. 197), vorzüglich wirkt). Es ergab sich, daß sich die verschiedenen Abschwächer in einer Reihe anordnen lassen: Jod, Cyankali, Farmers rotes Blutlaugensalz, Namias'-$KMnO_4$[1]), Spillers-Kupferchlorid, Lumières-Ammoniumpersulfat, von denen die nach rechts folgenden in ihrer Wirkung immer mehr die Schwärzen des Bildes angreifen (Figur 3, Versuch 30 u. 31). Das Ammoniumpersulfat greift die Schwärzen unter Schonung der schwachen Stufen am stärksten an, nicht ganz so ausgesprochen, aber immer noch deutlich entkräftigend wirkt Kupferchlorid, ziemlich proportional helle und dunkle Partien angreifend das Permanganat.

Zahlreiche Versuche (10, 12—18, 27—29) bewiesen, daß Jod, KCN und Ferrocyankalium gleicherweise subtraktiv abschwächen (siehe Figur 4 u. 5), allgemein läßt sich nicht sagen, welches am ausgesprochensten wirkt, weil die Wirkung des Farmerschen Abschwächers verschieden ausfallen kann. Vielleicht ist dabei der Zustand der Gelatineschicht in unbekannter Weise von Einfluß. Zeitweise schien mir nach Mißerfolgen das Alter der verwendeten Ferricyankaliumlösung verantwortlich, was sich aber in planmäßigen vergleichenden Versuchen mit frischer und alter Lösung nicht feststellen ließ, alte und frische Lösungen schwächten ungefähr gleich subtraktiv ab (Versuch 17 u. 19). F. Schmidt (1912, S. 195) gibt an, daß die Mischung frischer Lösungen von Blutlaugensalz und Fixiernatron sich erheblich schneller entfärbten als alte. Wir haben unter gleichen Bedingungen über ein Jahr alte und frisch angesetzte Ferricyankaliumlösung mit derselben wochenalten Fixiernatronlösung gemischt und die Entfärbungszeit beobachtet. Dabei ergab sich kein deutlicher Unterschied (danach könnte nur das Alter der Fixiernatronlösung von Einfluß sein).

Hier seien noch die Zahlen einer hergehörigen Versuchsserie angeführt, weil sich daraus noch ein anderes bemerkenswertes Resultat ergibt.

[1]) Das Verdienst, den sauren $KMnO_4$-Abschwächer eingeführt zu haben, gebührt R. Namias, der über seine Entdeckung zuerst auf dem Photogr. Kongreß in Florenz 1899 berichtete (1907, S. 326); wir finden die abschwächende Wirkung des Permanganats jedoch schon zwei Jahre früher bei Vogel (1897, S. 189) im Bromsilber-Kollodiumverfahren benutzt und Albert zugeschrieben.

Wir setzten zu zwei Proben von je 50 ccm Thiosulfatlösung 1 : 4 je 1 ccm alte bzw. frische Ferricyankaliumlösung 1 : 10, beobachteten die bis zur Entfärbung verstreichende Zeit; dann wurde wiederum 1 ccm zugesetzt, die Entfärbungszeit notiert usf.[1]) Es ergaben sich die Entfärbungszeiten:

alt:	18	8	4	4	4	$2^1/_2$	$2^1/_4$	2 Minuten
frisch:	15	8	$4^1/_2$	4	4	$3—3^1/_2$	$2^1/_4$	2 ,,

Daraus folgt, daß eine und dieselbe Menge Blutlaugensalz in Fixiernatron um so schneller entfärbt wird, je mehr bereits vorher entfärbt wurde. Mithin ergibt sich für die Praxis, daß es durchaus unrationell ist, entfärbten Farmerschen Abschwächer nach Zusatz von neuem roten Blutlaugensalz weiter zu gebrauchen, weil bei der Schnelligkeit der Zersetzung ein ruhiges Arbeiten unmöglich wird, und die Konzentration sich innerhalb kurzer Zeit unkontrollierbar ändert.

Die Zunahme der Entfärbungsgeschwindigkeit dürfte darauf beruhen, daß die Reduktion des Ferrisalzes in die Ferroverbindung sich durch die Wirkung von SO_2 oder Natriumsulfit vollzieht, die durch langsame Zersetzung des Thiosulfates unter Schwefelabscheidung entstehen. Die schweflige Säure oder das Sulfit oxydierten sich durch das rote Blutlaugensalz zu Schwefelsäure bzw. Sulfat und diese wirken als Säure weiter zersetzend auf das Thiosulfat, wobei wiederum SO_2 und S gebildet werden. Der Schwefel fällt als Trübung aus. Die Bildung der Säure ruft eine stärkere Zersetzung hervor, als im Anfang vorhanden war, daher die reichlichere Bildung von SO_2 und die schnellere Entfärbung.

Zu der mit der Zersetzung des roten Blutlaugensalzes zusammenhängenden Unsicherheit des Farmerschen Abschwächers kommt noch ein weiteres Moment. In der Literatur findet man vielfach die Empfehlung, den Farmerschen Abschwächer nur in geringer Konzentration anzuwenden, weil er dann gleichmäßiger wirke, z. B. bei David (1905, S. 99), Miethe (1902, S. 351), H. Schmidt (1907, S. 94 [nach E. Vogel]), Hanneke (1913, S. 39) und E. Vogel-Weiss (1916, S. 192), betonen ausdrücklich, daß an Blutlaugensalz reiche Lösungen die dünnen Partien stärker

[1] Beide Lösungen nahmen allmählich leichte Blaufärbung an, die bei der mit altem Blutlaugensalz versetzten Lösung etwas stärker war. Sie beruht auf Bildung von Ferrikaliumferrocyanid (lösl. Berlinerblau), das nach Eder bei der Lichtzersetzung des Ferricyanides neben Ferrocyanid und Cyanwasserstoff entsteht.

angreifen, während verdünnter Abschwächer gleichmäßiger über das ganze Bild wirkt. Wir haben in vielen Versuchen (Nr. 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16) einerseits 2 und daneben 8 ccm Blutlaugensalzlösung (1 : 10) auf 100 ccm Fixiernatronlösung verwendet. Dabei tritt der Unterschied noch nicht deutlich in Erscheinung. Hanneke (l. c.) gibt an, es müßten für ausgesprochenere Beeinflussung der hellen Negativstellen 12 ccm und mehr jener Lösung auf 100 ccm genommen werden. So konzentrierte Lösungen sind aber höchstens für Platten, keinesfalls aber für Papierpositive anwendbar, da die Abschwächung sich so rapid vollzieht, daß sie ganz unkontrollierbar wird und Ungleichmäßigkeiten der Benetzung sich leicht bemerkbar machen.

Wir haben zahlreiche entsprechende vergleichende Versuche (Nr. 1, 2, 3, 4, 7, 30, 31) mit dünnen und stärkeren Jodlösungen angestellt und dabei die bemerkenswerte Tatsache gefunden, daß der Jodabschwächer in verdünnteren Lösungen ausgesprochener subtraktiv wirkt. Während also beim Farmerschen Abschwächer gerade starke, rapid arbeitende Lösungen gewählt werden müssen, wenn es sich um Beseitigung eines Schleiers handelt, bei der das übrige Bild unbeeinflußt bleiben soll, kann der Jodabschwächer zur Lösung dieser Aufgabe sehr verdünnt werden, so daß in Ruhe gearbeitet werden kann. Dazu kommt, daß jene konzentrierten Lösungen auch eine besonders starke Nachwirkung ausüben, während der Jodabschwächer sich momentan unterbrechen läßt. Die Streifenpaare Figur 6 illustrieren das Verhalten. Die linken Streifen (1 u. 1a) von Figur 6 wurden abgeschwächt in 200 ccm Wasser + 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200), der rechte in entsprechender Weise bei 4mal stärkerem Jod-Jodkalizusatz. Obwohl in beiden Fällen die Abschwächung bei gleicher Aufhellung der schwächsten Stufe des Expositionsstreifens unterbrochen wurde, sind rechts — bei stärkerem Jodgehalt — die dunkleren Schwärzungsstreifen keineswegs weniger, sondern eher mehr angegriffen (Verusch 1 u. 2). Dasselbe lassen zwei weitere Versuchsreihen (Versuch 3 u. 4) erkennen, bei denen in 50%igem Alkohol mit Zusatz von 4 bzw. 16 ccm Jodtinktur (1 : 100 ccm 95%igem Alkohol) 12 bzw. 3 Minuten lang abgeschwächt wurde.

Der alkoholische Jodabschwächer hat den Vorteil, bei stärkehaltigen Papieren nicht die starke Blaufärbung zu erzeugen, die die Jod-Jodkaliumlösung auftreten läßt. Schaden bringt die Blaufärbung übrigens keineswegs, sie verschwindet im Fixiersalz vollständig und

augenblicklich. Andererseits ist auch die alkoholische Abschwächerlösung keineswegs so unrationell, wie es wegen des Alkoholpreises scheinen könnte; das Jod wird einfach verbraucht, die Lösung bekommt keine Nebenprodukte und kann daher nach Jodzusatz immer wieder gebraucht werden. Bei Verwendung von 95 %igem Alkohol an Stelle des 50 %igen ist die abschwächende Wirkung fast = 0, schwächerer Alkohol empfiehlt sich auch nicht, weil damit die Löslichkeit für Jod zu sehr zurückgeht. Im allgemeinen und besonders bei Platten ist die stärker wirkende wässerige Jod-Jodkalilösung vorzuziehen.

Wir empfehlen

Für Platten	Für Papier	
1—4 ccm Jod-Jodkali (1 : 2 : 200) auf 100 ccm Wasser Dauer: 6—1 Min.	1—2 ccm Jod-Jodkali (1 : 2 : 200) auf 200 ccm Wasser Dauer: 2½—1 Min.	oder 4—16 ccm Jodtinktur (1 : 100 ccm 95 % Alkohol) auf 100 ccm 50 % Alkohol Dauer: 10—2½ Min.

Mit diesen Lösungen läßt sich in sehr zuverlässiger Weise entschleiern. Es lassen sich jedoch einige Bedenken gegen die Methode vorbringen. Zunächst ist der Abschwächer leicht bräunlich gefärbt. Die Färbung ist allerdings keineswegs intensiver als die Gelbfärbung des Farmerschen Abschwächers. Weiterhin kann man dem Jodabschwächer in dieser Form ebenso wie dem Kupferchlorid-, Eisenchlorid- und Bichromatabschwächer mit Namias (1907, S. 320 u. 321) die Unannehmlichkeit nachsagen, daß der richtige Grad der Abschwächung erst bei der Lösung des Silberumsetzungsproduktes bei der Nachbehandlung in Fixiersalz beurteilt werden könnte.

In Wahrheit liegt die Sache erheblich anders. Jodsilber ist gelblich und man sieht beim Abschwächen von Platten allmählich einen weißgelblichen Hauch die Oberfläche beziehen. Ich habe die Erfahrung gemacht, daß man an der Stärke dieses Hauches den Grad der Abschwächung sehr gut beurteilen kann. Beim Farmerschen Abschwächer geht man oft zu weit, weil man das Dünnerwerden des Negativs ohne Vergleich des alten Zustandes nicht richtig abschätzt, wenn man nicht ein gleich dichtes Negativ zum Vergleich daneben legt. Der gelbe Schleier zeigt jedoch den Fortschritt der Abschwächung sehr deutlich an, auch bleibt stets sehr gut zu erkennen, welche Einzelheiten des Negativs noch schwarz, also unangegriffen geblieben sind. Der Einwurf von Namias besteht zu Recht gegenüber dem die ganze Tiefe des Bildes angreifenden Kupferchloridabschwächer, ist aber bedeutungslos gegenüber dem von

der Oberfläche arbeitenden Jodabschwächer. Auch bei Entwicklungspapieren läßt sich der Grad der Abschwächung trotz eventueller Blaufärbung von der Papierseite her sehr gut beurteilen. In den meisten Fällen, in denen nur ein ziemlich schwacher Schleier zu entfernen ist, merkt man das Jodsilber überhaupt nicht, die unklaren Weißen werden einfach weiß. Erst wenn es sich um tiefe Schleier handelt, nehmen die Weißen leichte Gelbfärbung an, die aber auch die Details des bleibenden Silberbildes nicht nennenswert verdecken. Jedenfalls kann man den rechten Grad sehr gut beurteilen, denn zarte Details, die bleiben sollen, sind unbedingt erhalten, solange sie neben dem gelben Jodsilberschleier sichtbar bleiben und treten nach der Fixierung sogar wieder etwas klarer hervor.

Obwohl daher die einfache wässerige Jod-Jodkalilösung vortrefflich brauchbar ist, waren wir doch bemüht, auch die beiden erwähnten „Nachteile" zu beseitigen, also dafür zu sorgen, daß das gebildete Jodsilber schon während des Abschwächungsprozesses gelöst wird. Als Lösungsmittel für Jodsilber kommt neben Cyankali und Fixiernatron nur noch Thiocarbamid $CS(NH_2)_2$ in Betracht, das in 10%iger Lösung sogar mehr als doppelt soviel Jodsilber löst, als 10%iges Fixiernatron. Starke, mehr als 5%ige Lösungen dieses Stoffes greifen jedoch die Gelatine an (Valenta 1899, S. 282), wir versuchten daher 4%ige wässerige Lösung von Sulfoharnstoff. In dieser Lösung haben wir niemals schädliche Wirkungen auf die Gelatine bemerken können.[1]) Saure Lösungen von Thiocarbamid wirken schon für sich abschwächend und sind z. B. von v. Jankó (F. Schmidt 1912, S. 292) zur Abschwächung von Bromsilberbildern empfohlen worden. Diese Abschwächung ist nach unseren Erfahrungen eine ungefähr proportionale, die Tiefen werden etwas stärker angegriffen als die schwächeren Teile. Wir überzeugten uns, daß die von uns benutzte nicht angesäuerte Lösung in der zur Abschwächung nötigen Zeit von 5—10 Minuten keine merkliche Abschwächung bewirkte (Versuch 36). Setzt man aber 1—2 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200) zu 100 ccm 4%iger Sulfocarbamidlösung, so tritt sofort eine lebhafte subtraktive Abschwächung ein, wie bei wässeriger Jod-Jodkalilösung. Dabei wird aber das gebildete Jodsilber sofort gelöst, so daß kein das Bild bedeckender Schleier auftritt, genau so wie beim Farmerschen Abschwächer.

[1]) Zur Beseitigung von Gelb- und Grünschleier werden mit Zitronensäure angesäuerte 2%ige Thiocarbamidlösungen verwendet (Bogisch, Photogr. Arch. 1893, S. 312, aufgenommen von Stolze 1903, S. 161; Hanneke 1913, S 32; F. Schmidt 1912, S. 176; Namias 1907, S. 297· Eder 1912, S. 32).



Dabei ergibt sich noch ein vorteilhafter Umstand: das Jod wird in Thiocarbamid sofort entfärbt, so daß die Abschwächungsflüssigkeit völlig ungefärbt ist und sich dadurch sowohl vom gewöhnlichen Jod- als auch vom Blutlaugensalzabschwächer vorteilhaft unterscheidet. Das Jod behält also trotz der Entfärbung durch Bindung ans Thiocarbamid[1]) seine

[1]) „Thioharnstoff verbindet sich direkt mit (1 Atom) Chlor, Brom, Jod" (Beilstein 1893, I., S. 1316). „Mit freien Halogenen" vereinigt sich Thioharnstoff zu additionellen Produkten von der Zusammensetzung $(CH_4N_2S)_2Hlg_2$. Diese sind als Halogenwasserstoffsalze seines Disulfids zu formulieren, z. B.: **HN:C·S—S·C:NH**

$$\begin{matrix} HN:C\cdot S-S\cdot C:NH \\ \quad\; \dot{N}H_3J \quad \dot{N}H_3J \end{matrix},$$

da sie sich in dessen Dinitrat (S. 1442) überführen lassen (Meyer-Jacobson 1913, I., 2, S. 1440). An beiden zitierten Stellen Angaben weiterer Literatur. Auf die Analogie des Verhaltens von Thioharnstoff und Thiosulfat, bei denen gleicherweise ein Zusammenschluß zweier Moleküle durch Bindung der Schwefelatome vermittelt wird (tetrathionsaure Salze aus Thiosulfatsalzen) machte uns Hr. Kollege Stoermer aufmerksam. Während aber das durch das Jod vom S-Atom gerissene Na-Atom bei der Jod-Thiosulfatumsetzung mit dem Jod als NaJ selbständig wird neben tetrathionigem Natrium, scheint beim Thiocarbamid das dem Schwefel entrissene H-Atom mit dem Jod nicht als Jodwasserstoff frei zu werden, sondern im Doppelmolekül an den NH_2-Gruppen zu bleiben (siehe obige Formel).

Mc Gowan, J. pr. [2] 33, 192, stellte die Additionsverbindung Jod-Thioharnstoff durch Zusammenreiben der Chlorverbindung mit KJ und etwas Alkohol dar und gibt an, sie sei in Wasser unter Jodabgabe löslich. Um wenigstens gewisse Anhaltspunkte über die Ursache der Entfärbung des Jods in unserem Abschwacher zu gewinnen, haben wir selbst einige Versuche angestellt. Wir titrierten eine $^1/_2$ n.-Jodlösung (Jod–Jodkali 1 : 3) mit $^1/_2$ n.-Thiocarbamidlösung und fanden, daß zur Entfärbung ein Molekül Sulfoharnstoff auf 1 Atom Jod kommen muß. Das Jod kann also nicht einfach an die $2 NH_2$-Gruppen des Thioharnstoffes $S = C{<}^{NH_2}_{NH_2}$ angelagert sein, da sonst die halbe Menge genügen müßte. Das Ergebnis weist vielmehr darauf hin, daß der Sulfoharnstoff als Pseudothioharnstoff $\left(HS - C{<}^{NH}_{NH_2}\right)$ wirkt und ist in bestem Einklang mit der Annahme, daß die oben angeführte Doppelmolekulare Verbindung entsteht. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Entfärbung der äquivalenten Jodlösung keine ganz vollständige war, daß vielmehr (nach genauem Farbenvergleich) etwa $^1/_{17}$ der Jodmenge frei blieb. Um auch diese zu entfärben, genügte nicht ein kleiner weiterer Überschuß von Thiocarbamid, vielmehr mußten weitere $2^1/_2$—3 Äquivalente zugesetzt werden. (Die Bestimmung ist nicht leicht ganz exakt auszuführen, da der Farbenumschlag auch bei Stärkezusatz kein sehr scharfer ist: der blaue Niederschlag mit Stärke tritt noch ein, nachdem die Entfärbung vollständig zu sein scheint, um erst bei weiterem Zusatz nach rötlicherer Umfärbung zu verschwinden.) Bei dem Versuch, den Jodrest von $^1/_{17}$ mit Thiosulfat genauer auszutitrieren, stellte sich die Tatsache heraus, daß statt der ungefähr entsprechenden Menge von 12—13 Tropfen nicht weniger als 86 Tropfen notwendig waren zu voller Entfärbung. Daraus geht hervor, daß, wenn das Thiosulfat die freie Jodmenge verringerte, von der Thiocarbamidjodverbindung, wie aus einem Reservoir, etwas Jod

abschwächende Wirkung. Wir versuchten nun weiter, ob sich die Wirkung der Lösung durch Thiosulfat, wie beim gewöhnlichen Jodabschwächer unterbrechen läßt (Versuch 36). 3 identische Expositionsstufenstreifen Chlorbromsilberpapier („Ridax" spezial glänzend) wurden eingelegt in

1.	2.	3.
Sulfocarbamidlösung (1 : 25 Wasser). Dauer: 5 Min. Keine Veränderung.	1 g Sulfocarbamid in 25 ccm Wasser + 1/2 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200 Wasser). Dauer: 1 Min. Starke Abschwächung.	1 g Sulfocarbamid in 25 ccm Wasser + 1/2 ccm Jod-Jodkalilösung + 10 Tropfen Fix. Natronlösung (1 : 4 Wasser). Dauer: 5 Min. Keine Veränderung.

Der Expositionsstreifen war in 3 sofort nach dem Fixiernatronzusatz eingelegt worden. Die Jodwirkung des Jod-Thiocarbamidabschwächers läßt sich also durch Thiosulfat momentan unterbrechen. Wir raten daher, stets eine Nachbehandlung mit Fixiersalzlösung (1 : 4 schwächer) folgen zu lassen. Sie garantiert auch völlige Beseitigung eventuell gebliebener Jodsilberspuren.

In bezug auf den Charakter der erzielten Abschwächung verhält sich der Jod-Thiocarbamidabschwächer wie der einfache Jodabschwächer oder der KCN-Abschwächer (Figur 7). Die Abschwächung ist, wie vergleichende Versuche ergaben, in gleicher Weise subtraktiv, nur scheint die gleiche Menge Jod im freien Zustande etwas schneller zu arbeiten, als in der gebundenen Form.

Negative und Positive, die mit Jod abgeschwächt werden sollen, dürfen kein Fixiersalz enthalten, müssen also gut ausgewaschen sein.[1]) Soll ein Negativ unmittelbar nach dem Fixieren abgeschwächt werden, so muß man zum Cyankali oder zum Farmer-

wieder abgegeben wurde. Bei unseren Versuchsbedingungen konnte auf diese Weise dem Reservoir bis etwa 1/3 (oder gar 1/2) der schon an Thiocarbamid gebundenen Jodmenge wieder entzogen werden. Es muß also ein Gleichgewicht zwischen freiem Jod, Thiocarbamid und Jod–Thiocarbamid bestehen, das sich erst bei Gegenwart von etwa 4 Äquivalenten Thiocarbamid so verschiebt, daß kein Jod mehr frei bleibt.

In unseren Abschwächungslösungen ist die Thiocarbamidmenge so überwiegend, daß volle Farblosigkeit eintritt. Jedenfalls aber ist das Jod auch dann noch so locker gebunden, daß es auf das Bildsilber ohne weiteres einwirkt.

[1]) Man sollte sich (von extremen Fällen abgesehen) überhaupt erst nach dem Trocknen zum Abschwächen entschließen; denn erst das trockene Negativ zeigt die maßgebliche Dichte. Bei Papieren ergibt sich oft erst durch die häufige Nachdunkelung beim Trocknen die Notwendigkeit, abzuschwächen.

schen Abschwächer greifen. In allen anderen Fällen empfehlen wir an Stelle des unzuverlässigen, nachwirkenden und gefärbten Blutlaugensalzabschwächers den Jod-Thiocarbamidabschwächer zu benutzen, der ihm in bezug auf zuverlässig subtraktive Wirkung, Haltbarkeit, Unterbrechbarkeit und Farblosigkeit vorzuziehen ist. Wir empfehlen folgende Konzentrationen:

Für Platten.	Für Papier.
Thiocarbamid 4 g, Wasser 100 cmm.	Thiocarbamid 4 g, Wasser 100 ccm.
Dazu 2—4—8 ccm Jod-Jodkali	Dazu 1—2 ccm Jod-Jodkalilösung
(1 : 2 : 200 Wasser).	(1 : 2 : 200).

Da nicht selten von der Abschwächung von Entwickelungspapierbildern ganz abgeraten wird (so sagt z. B. Miethe [1902], nachdem er auf die Anwendbarkeit des Farmerschen Abschwächers für Papiere hingewiesen und die dabei nötigen Vorsichtsmaßregeln [starke Verdünnung] und Gefahren [Gelbfärbung der Kopie] erwähnt hat: „Als beste Regel der Behandlung fehlerhafter Bromsilberdrucke kann immer die gelten, daß man das betreffende Exemplar verwirft und eine neue Aufnahme macht." [S. 353]), so sei auf die Zuverlässigkeit von Papierabschwächungen mit dem Jod-Thiocarbamidabschwächer ausdrücklich hingewiesen. Viele durch Überexposition zu dunkel ausgefallene Kopien werden nach Klärung des Weißen im Abschwächer vorzüglich, meist ohne jede Tonverschlechterung.

Zusammenfassung.

1. Vergleicht man die Umsetzung eines Silberbildes durch Kupferchlorid und durch Jod mit der ungefähr proportional abschwächenden Wirkung einer sauren Permanganatlösung, so zeigt sich, daß Kupferchlorid die Schwärzen des Bildes, Jod dagegen die hellen Stellen stärker angreift. Kupferchloridabschwächer und Jodabschwächer dürfen also nicht zusammengeworfen werden, ersterer nähert sich vielmehr in seiner abschwächenden Wirkung dem Persulfat; Jod reiht sich dem Blutlaugensalzabschwächer und dem ebenso wirkenden reinen Cyankali als ausgesprochen subtraktiver Abschwächer an.

2. Der Farmersche Blutlaugensalzabschwächer, der ausgesprochenste subtraktive Wirkung nur in stärkeren Konzentrationen äußert, zeigt unangenehme Nachwirkung. Seine schnelle Zersetzung, die um so rascher erfolgt, je mehr Ferricyankalium bereits vorher zersetzt wurde, bedingt Unzuverlässigkeit. Der Jodabschwächer

wird durch Nachbehandlung mit Fixiernatron, das das gebildete Jodsilber löst, sofort unterbrochen, seine Wirkung ist in stark verdünnten, langsam arbeitenden Lösungen ebenso deutlich, wenn nicht deutlicher subtraktiv wie in konzentrierter Form.

3. Jodabschwächungslösung bereitet man durch Zugabe von 1—4 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200 Wasser) auf 100 ccm Wasser; für Papierabschwächung ist weniger: $^1/_2$—1 ccm Jod-Jodkalizusatz zu nehmen. Dann folgt Nachbehandlung in Fixiersalzlösung (1 : 4) in der eventuelle Blaufärbung des Papiers verschwindet. In alkoholischem Jodabschwächer (4—16 ccm 1 $^0/_0$ige alkohol. Jodtinktur auf 100 ccm 50 $^0/_0$igen Alkohol), der für Papiere gut anwendbar ist, tritt keine nennenswerte Blaufärbung auf. Dieselbe Nachbehandlung.

4. Am empfehlenswertesten ist Jod-Thiocarbamid-Abschwächer [100 ccm 4 $^0/_0$ige Thiocarbamidlösung + 2—4 ccm (Platten) oder 1 bis 2 ccm (Papier) Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200)]. Dieser Abschwächer ist völlig farblos, löst das Jodsilber während der Abschwächung und läßt sich durch Fixiersalznachbehandlung sofort unterbrechen. Keine blaue Jodstärkefärbung bei Papieren.

Verzeichnis der angeführten Schriften.

1893. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. I. Band. XXXXI u. 1584 S. u. 20 Textfig. Hamburg u. Leipzig.

1905. David, L., Photographisches Praktikum. Ein Handbuch für Fachmänner und Freunde der Photographie. VIII u. 317 S. u. 6 Taf. Halle a. S.

1916. David, L., Ratgeber im Photographieren. Leicht faßliches Lehrbuch für Amateurphotographen. 87.—97. Aufl. 264 S. 104 Textbilder u. 30 Taf. Halle a. S.

1897. Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie. II. Teil. X u. 595 S. 265 Textholzschn. Halle 1895—97.

1912. Eder, J. M., Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. 8. Aufl. XX u. 264 S. Halle a. S.

1912. Goldberg, E., Photographie. Artikel im: Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Bd. 7. S. 737—754 u. 6 Textfig. Jena.

1913. Hanneke, P., Photographisches Rezept-Taschenbuch. Eine Sammlung von erprobten Rezepten für den Negativ- und Positivprozeß unter Berücksichtigung der neuesten Verfahren. 2. Aufl. VI u. 192 S. Berlin.

1903. Lüppo-Cramer, Die Trockenplatte. Ihre Eigenschaften und ihre Behandlung in der photographischen Praxis. 99 S. u. 6 Taf. Berlin. In: Photograph. Bibliothek. Bd. 17.

1899. Luther, R., Die chemischen Vorgänge in der Photographie. 6 Vorträge VI u. 96 S. Halle a. S. In: Encyklopädie der Photographie. Heft 36.

1910. Luther, R., Über Abschwächer und insbesondere den Persulfatabschwächer. In: Phot. Rundschau 165.

1909—1913. Meyer, V., u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie 2. Aufl. Herausg. von P. Jacobson. I. Band. Neu bearb. von P. Jacobson u. R. Stelzner. 2. Teil. 1.—3. Abt. 1909, 1910, 1913. XXIV u. 1522 S Textfig u Tabellen Leipzig.

1902 Miethe, A., Lehrbuch der praktischen Photographie. 2. Aufl. VIII u. 445 S. u. 180 Abbild. Halle a. S. Erschien lieferungsweise 1901.

1907. Namias, R., Theoretisch-praktisches Handbuch der photographischen Chemie. I. Band. Photographische Negativprozesse und orthochromatische Photographie. Nach der 3. italienisch. Aufl. übersetzt von A. Valerio u. C. Stürenberg. VIII u. 406 S. Halle 1907.
1912. Schmidt, F., Kompendium der praktischen Photographie. 12. Aufl. VI u. 427 S. 14 Taf. u. 152 Textfig. Leipzig.
1915. Schmidt, F., Photographisches Fehlerbuch. Ein illustrierter Ratgeber I. Teil. Negativverfahren. 3. Aufl. XXIV u. 114 S. 16 Taf. u. 10 Textabbild. Leipzig.
1907. Schmidt, H., Photographisches Hilfsbuch für ernste Arbeit. II. Teil: Vom Negativ zum Bilde. VIII u. 226 S. Berlin.
1903. Stolze, F., Chemie für Photographen. Unter Berücksichtigung des photographischen Fachunterrichtes. VII u. 179 S. Halle a. S. In: Encyklopädie der Photographie. Heft 46.
1899. Valenta, E., Photographische Chemie und Chemikalienkunde mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe. XVIII S. I. Teil: Anorganische Chemie. XIII u. 211 S. 1898. II. Teil: Organische Chemie. XI u. 468 S. 1899. Halle a. S.
1916. Vogel, E., Taschenbuch der Photographie. Ein Leitfaden für Anfänger und Fortgeschrittene. Bearbeitet von Karl Weiss. 32. Aufl. VIII u. 296 S. 240 Abbild. u. 15 Bildvorlagen. Berlin.
1897. Vogel, H. W., Handbuch der Photographie. 4. Aufl. III. Teil: Die Photographische Praxis. Abt. 1. Die photographischen Arbeitsräume und Gerate. Der photographische Negativprozeß mit Kollodium und Gelatineemulsion. X u. 310 S. u. 207 Textillustr. Berlin.
1899. Vogel, H. W., Dasselbe. III. Teil. Abt. 2. Die photographischen Kopierverfahren mit Silber-, Eisen-, Chrom- und Uransalzen. Herausgegeb. von P. Hanneke. X u. 158 S. u. 32 Textabbild. Berlin.

(Eingegangen 16. März 1917.)

Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge in der lichtempfindlichen Selenzelle.[1]

Von

D. Reichinstein.

(Mit 2 Figuren.)

Über die merkwürdige Eigenschaft des Selens, bei Belichtung den Widerstand zu ändern, ist sehr viel gearbeitet worden. So werden im Buche von Ries, betitelt: „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik" (2. Auflage 1913) allein 388 Arbeiten zitiert. Und dennoch wissen wir heutzutage noch sehr wenig über die eigentlichen Ursachen und Gesetzmäßigkeiten dieser Widerstandsänderung bei Belichtung; im selben Buche von Ries sind nicht weniger als 11 verschiedene Theorien über die Natur der Widerstandsänderung beschrieben.

Es scheint mir nun, daß sich mit allen diesen Theorien eine Erscheinung im Widerspruche befindet, welche von Hrn. H. Grei-

nacher[2]) kürzlich beschrieben worden ist: Befindet sich nämlich eine vom Licht abgeschlossene Selenzelle in Verbindung mit einer Stromquelle, welche einen Gleichstrom durch die Selenzelle schickt, wird weiter über diesen Gleichstrom ein Wechselstrom überlagert, so ruft der letztere eine Verstärkung des Gleichstromes hervor. Auch konnte H. Greinacher mit seinen Selenzellen Gleichrichtung von Wechselströmen beobachten. Schon Pochettino fand früher, „daß mehrere in einen Wechselstromkreis eingeschaltete Selenzellen sich den elektrolytischen Gleichrichtern analog verhalten. Je größer der Widerstand der Selenpräparate ist, desto größer wird auch die Fähigkeit, den Wechselstrom gleichzurichten".[3])

Dieses Verhalten der Selenzelle erinnert mich nun lebhaft an die Schlöhmilchzelle, deren scheinbarer Widerstand beim Auffallen von elektrischen Wellen oder bei Überlagerung eines schwachen Wechselstromes über einen Gleichstrom verkleinert erscheint. Bekanntlich ließ sich bei der Schlöhmilchzelle feststellen, daß es sich dort um eine Depolarisation durch den Wechselstrom handelte. Die stark depolarisierende Wirkung von Wechselströmen ist dem Elektrochemiker gut bekannt: so löst sich Platin bei Wechselstrom, sowie bei einem mit Wechselstrom überlagerten Gleichstrom in einer KCN-Lösung auf, während dies bei Gleichstrom nicht der Fall ist. Der passive Zustand eines Metalles wird durch Behandlung mit Wechselstrom aufgehoben usw.[4])

Wie wäre es nun, wenn die oben erwähnte Beobachtung von Greinacher, daß bei Überlagerung eines Gleichstromes mit einem Wechselstrom der erstere verstärkt erscheint, auf einer Depolarisation durch den Wechselstrom beruhen würde? Könnte mit anderen Worten der größte Teil des Widerstandes des Selens in einem Gleichstromkreise auf einer durch den Gleichstrom sich ausbildenden hohen Polarisation beruhen? Andererseits ist dazu folgendes zu beachten: Man unterscheidet die lichtempfindlichen Selenzellen, bei welchen man von der Änderung des Widerstandes durch Licht spricht, von den festen Selenzellen, bei welchen das Licht eine photoelektromotorische Kraft verursacht. Die letzteren werden nach Uljanin[5]) in einfacher Weise hergestellt, indem man eine möglichst dünne Selenschicht zwischen zwei Platinspiegeln einschmilzt. Dadurch kann man den ganzen Kontakt zwischen Selen und Metall auf jeder Seite belichten. Beleuchtet man dagegen gleichzeitig beide Elektroden, so wird die Wirkung kompensiert und die Zelle liefert keine photoelektromotorische Kraft.

Es ist nun klar, daß die lichtempfindliche Selenzelle, bei welcher man nur von Widerstandsänderung spricht, deswegen keine photoelektromotorische Kraft liefern kann, weil die beiden Elektroden nur gleichzeitig belichtet werden können.

Wie wäre es aber, wenn bei Behandlung der Selenzelle mit einem Strome einer fremden Stromquelle zwischen den beiden Elektroden und den benachbarten Selenschichten das Licht verschieden große photoelektromotorische Kräfte hervorrufen würde?

Daß ein solcher, sagen wir der Kürze halber, unsymmetrischer Becquerel-Effekt existieren muß, dafür bürgen in ausreichender Weise die Versuche von Reinganum[6]) und Ries[7]): Wird eine Selenelektrode mit einem flüssigen Elektrolyten anodisch vorpolarisiert mit Hilfe einer fremden Stromquelle, so wird dadurch der Photoeffekt verstärkt; bei kathodischer Vorpolarisation wird derselbe geschwächt. Es muß sich somit eine solche lichtempfindliche elektrolytische Zelle herstellen lassen, welche, bestehend aus zwei vollständig gleichen lichtempfindlichen Elektroden, im Dunkeln, sowie bei gleichzeitiger Belichtung beider Elektroden keine EMK. besitzt, aber, angeschlossen an eine fremde Stromquelle bei gleichzeitiger Belichtung beider Elektroden eine Photo-EMK. aufweist. Dieser unsymmetrische Becquerel-Effekt muß sich bei Belichtung durch die Änderung des scheinbaren Widerstandes im Stromkreise äußern, welcher aus der fremden Stromquelle und der in Frage kommenden lichtempfindlichen Zelle besteht.

Zuerst kann man sich rein formell ein folgendes Bild von der Selenzelle machen, bei welcher von einer Widerstandsänderung bei Belichtung gesprochen wird (Figur 1):

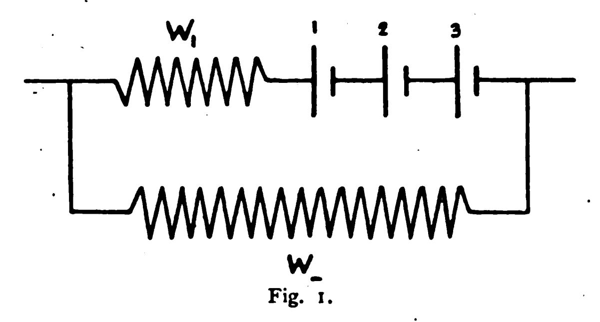


Fig. 1.

Die Selenzelle besteht aus viel hintereinander geschalteten elektrolytischen Zellen (1, 2, 3), deren Ohmscher Widerstand durch

W_1 wiedergegeben ist, während W_2 einen parallel zum elektrolytischen System geschalteten Leiter erster Klasse darstellt; seine Bedeutung wird unten mehr betont werden; vorläufig möge dagegen angenommen werden, daß der Widerstand W_2 bei der Selenzelle relativ sehr hoch ist, so daß praktisch der gesamte Strom durch W_1, 1, 2, 3 fließt. Die Anzahl der elektrolytischen Zellen 1, 2, 3.... muß groß gedacht werden: zwar ändert sich bekanntlich der Widerstand der Selenzelle bei Änderung der an die Selenzelle angelegte EMK. (= Spannungseffekt), aber diese Änderung ist relativ klein. Dieser Tatsache genügen folgende zwei Vorstellungen:

I. W_1 ist verschwindend klein gegen den scheinbaren Widerstand der Selenzelle im Dunkeln. Die Anzahl der elektrolytischen Zellen 1, 2, 3.... muß jetzt sehr groß sein, damit beim Anlegen von etwa 2 Volt an die Selenzelle eine Polarisation von etwa 2 Volt resultiert, bei Anlegen von etwa 4 Volt eine Polarisation von etwa 4 Volt herauskommt usf. Diesem Fall würde dann bei Belichtung ein solcher unsymmetrischer Becquerel-Effekt genügen, welcher nicht größer als die Polarisation des elektrolytischen Systems zu sein braucht, damit der scheinbare Widerstand bei Belichtung eine Verkleinerung bis zu 80% von demjenigen im Dunkeln erfährt (dies ist nämlich oft der Fall bei Selenzellen).

II. W_1 ist groß gegen den scheinbaren Widerstand der Selenzelle im Dunkeln. Dadurch ist die relativ kleine Abhängigkeit des scheinbaren Widerstandes von der angelegten Spannung ohne weiteres gegeben, und die Anzahl der elektrolytischen Zellen braucht jetzt nicht hoch zu sein. Damit aber große Änderungen des scheinbaren Widerstandes der Selenzelle bei Belichtung resultieren können, muß die EMK. des unsymmetrischen Becquerel-Effektes bedeutend größere Werte annehmen können, als die EMK. der Polarisation. Während im Dunkeln der scheinbare Widerstand größer als W_1 ist, liefert jetzt die Belichtung einen scheinbaren Widerstand, welcher bedeutend kleiner als W_1 sein kann, d. h. als der wahre Ohmsche Widerstand der in Serie befindlichen Leitern erster und zweiter Klasse.

Man sieht nun, daß das ganze Problem in drei Teile zerfällt:

A. Das Auftreten von hohen Polarisationen bei der Selenzelle muß unmittelbar nachgewiesen werden.

B. Die Existenz eines unsymmetrischen Becquerel-Effektes muß direkt festgestellt werden.

C. Es müssen schließlich die Bedingungen studiert werden, bei

2*



welchen feste Körper zum Auftreten von hohen Polarisationen im Innern Anlaß geben können.

A. Die Feststellung der Polarisation bei der Selenzelle gehört quantitativ zu den nicht leichten Aufgaben. Verschiedene Forscher[8]) wollten diese Polarisation in einfacher Weise messen, indem sie die Selenzelle mit Hilfe eines Umschalters zuerst an eine Stromquelle und dann an einen Galvanometer angeschlossen haben. Das ist aus zwei Gründen unzulässig.

Die chemische Polarisation einer elektrolytischen Elektrode, welche ihr Entstehen der sogenannten chemischen Trägheit verdankt, klingt sehr schnell nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stromes ab: mitunter in einem Bruchteil von 10^{-3} Sekunden.[9])

Damit aber diese chemische Polarisation etwa gar nicht auftreten soll, müßten die chemischen Reaktionen noch schneller, sagen wir unendlich schnell verlaufen, was nicht der Fall ist. Deswegen habe ich zu den folgenden Versuchen einen rotierenden Kommutator benutzt, welcher erlaubte, die Selenzelle 1000 bis 2000 mal pro Sekunde mit einer Stromquelle zu verbinden und nach der Unterbrechung dieses Stromkreises dieselbe an eine Meßvorrichtung anzuschließen.

Weiter muß ein Faktor der Polarisationskapazität in Betracht gezogen werden. Am Anfang dieser Untersuchung war es schon klar, daß nur eine sehr geringe Polarisationskapazität bei der Selenzelle zu erwarten ist.

Die von vielen Forschern beschriebene Erhöhung der Polarisation der Selenzelle bei Zutritt von Feuchtigkeit, während die sogenannten normalen Selenzellen (ohne Feuchtigkeit) keine Polarisation aufweisen, deutete ich mir dahin, daß durch Feuchtigkeit nicht die EMK. der Polarisation erhöht wird, sondern die Polarisationskapazität; und jetzt bei erhöhter Polarisationskapazität konnte die Polarisation mit leichteren Mitteln nachgewiesen werden.

Man kann sich dagegen eine sehr hohe Polarisation von einer so geringen Polarisationskapazität denken, daß eine noch so kleine Stromentnahme in einer sehr kleinen Zeit die Polarisation vernichtet.

Um diesen beiden Faktoren zu genügen, wurde zur Messung der Polarisation das Kompensationsverfahren von Poggendorff folgendermaßen angewendet:

In der Figur 2 bedeuten:

B_1 eine Akkumulatorenbatterie aus einigen Akkumulatoren, derer ein beliebiger Teil an die Widerstände W_1 und W_3 angelegt werden konnte, um die Ohmsche Spannung zu erzeugen, zwecks Kompensierung der zu messenden EMK. der Polarisation.

W_1 ein Drahtwiderstand von einigen Ohm, welcher ganz oder teilweise benutzt werden konnte.

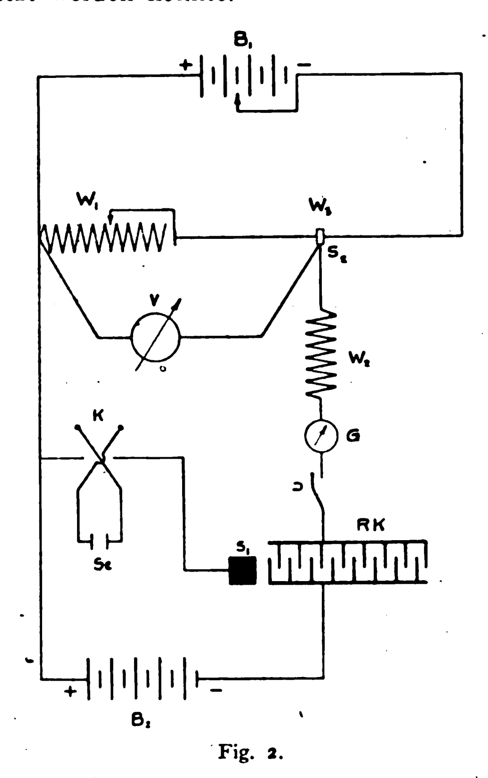


Fig. 2.

W_3 ein gespannter Draht von 1 m Länge, mit einem Gleitkontakt s_2.

V ein Voltmeter von Siemens & Halske, um die zur Kompensation benutzte Ohmsche Spannung direkt abzulesen.

B_2 eine Akkumulatorenbatterie, welche den die Selenzelle (Se in der Figur) polarisierenden Strom zu erzeugen erlaubt.

K ein Kommutator, um die Richtung des durch die Selenzelle fließenden Stromes zu ändern.

W_2 ein Megohm aus Draht, selbstinduktionsfrei und kapazitätsfrei gewickelt.

G ein Galvanometer mit Fernrohrablesung von der Empfindlichkeit bei 1 m Skalenabstand: $1 \text{ mm} = 2{,}8 \times 10^{-10}$ Amp.

U ein Telegraphenschlüssel und schließlich

RK der rotierende Kommutator.

Derselbe besteht aus zwei parallel zueinander befindlichen Metallscheiben, welche auf ihrer kreisförmigen Oberfläche im Ebonit eingebaute Zähne besitzen. Bei der Rotation des Kommutators gleiten diese Zähne an einem Kupferkontakt S_1 vorbei, wodurch bald die eine, bald die andere Scheibe des Kommutators mit S_1 in Berührung kommt. Mit Hilfe eines Elektromotors konnte man dem Kommutator eine Rotationsgeschwindigkeit erteilen von über 2000 Touren pro Minute. Jede Kommutatorscheibe besaß 55 Zähne.

Es wurden nun drei käufliche Selenzellen untersucht. Dabei hat sich zuerst herausgestellt, daß diejenige Zelle ceteris paribus eine höhere Polarisation aufweist, welche lichtempfindlicher ist.[10])

Die lichtempfindlichste von den untersuchten Zellen ergab im Dunkeln folgende Polarisationen:

Polarisierende EMK. (B_2 in der Figur)	EMK. der Polarisation
2	1,05
4	2,1
6	3,2
12	5,6

Der scheinbare Widerstand dieser Zelle war etwa 75000 Ohm. Beim Auflegen von 12 Volt ging somit durch die Zelle ein Strom von $1{,}6 \times 10^{-4}$ Amp. Wird die Berührungsoberfläche zwischen einer Elektrode und dem darauf aufgeschmolzenen Selen auf einen Wert von der Größenordnung 1 qcm geschätzt, so handelt es sich in unserem Falle um eine scheinbare Stromdichte von etwa $1{,}6 \times 10^{-4}$ Amp. pro Quadratzentimeter Elektrodenoberfläche. Weil aber dabei eine hohe Polarisation von 5,6 Volt auftritt, so darf man sich keineswegs die Selenzelle als eine einzige Polarisationszelle vorstellen, bestehend aus zwei in einem einzigen Elektrolyten tauchenden Elektroden: bei einer einzigen Polarisationszelle wurde im Falle einer solch kleinen Stromdichte eine Polarisation von 5,6 Volt niemals beobachtet.

Es handelt sich somit um mehrere hintereinander geschaltete Polarisationszellen, was nur so möglich ist, daß zwei hintereinander liegende Selenkristalle als Elektroden einer Polarisationszelle zu betrachten sind. Die wahre Stromdichte eines solchen Zellenelementars



ist in unserem Falle (beim Anlegen von 12 Volt an die Selenzelle) sehr hoch: erstens ist die Oberfläche eines Selenkristalls sehr klein; zweitens wird man wegen der relativ großen Oberfläche der beiden Metallelektroden, zwischen welchen das Selen eingeschmolzen ist, zweckmäßig die ganze Selenzelle aus einer sehr hohen Zahl parallel zueinander geschalteten solcher Systeme, wie sie durch die Figur 1 gegeben sind, zusammengesetzt denken.

In unserem Falle fließt somit durch das in der Figur 1 verzeichnete System nur ein sehr kleiner Teil von $1{,}6 \times 10^{-4}$ Amp.; es handelt sich aber dabei um eine sehr hohe Stromdichte.

Der Einfluß der Belichtung auf die Polarisation wurde durch folgende Versuche festgestellt:

Nachdem durch Anlegen von 6 Volt an die Selenzelle ihre Polarisation zu 3,2 Volt bestimmt wurde, öffnete ich die Selenzelle, ohne dabei den rotierenden Kommutator abzustellen. Die Polarisation sank dabei rasch von 3,2 auf 1,0 Volt. Nach einigen Minuten, die gerade ausreichten, um *B* sowie *W* zwecks Bestimmung der kleineren Polarisation umzuschalten und dieselbe zu messen, verdunkelte ich die Selenzelle, wodurch ihre Polarisation langsam anstieg, aber nicht auf den früheren Wert 3,2 Volt, sondern nur auf 2,4 Volt.

Die Belichtung der Selenzelle bei angelegten 12 Volt rief ein Sinken der Polarisation von 5,6 Volt auf etwa 1,0 Volt hervor; nach und nach stieg aber die Polarisation der offenen Selenzelle von 1,0 Volt auf 2,2 Volt.

Wird die Stromrichtung in der verdunkelten Selenzelle mit Hilfe von *K* (Figur 2) geändert, so fällt ihre Polarisation von 5,6 auf 5,0 Volt. Dabei war es überraschend, wie rasch nach der Umkommutierung die Zelle den hohen Polarisationswert von 5 Volt wieder besaß. Ein solches Verhalten, welches auf eine sehr kleine Polarisationskapazität hindeutet, konnte ich bei einer einzigen Polarisationszelle, bestehend aus zwei Metallelektroden und einem flüssigen Elektrolyten, niemals beobachten, selbst wenn die Elektroden noch so kleine Oberflächen besaßen.

Es ist nun zu betonen, daß diese Versuche es offen lassen, welche aus den zwei oben entwickelten Vorstellungen über das Verhältnis des wahren zum scheinbaren Widerstande der Selenzelle den Tatsachen genügen.

Zuerst, weil die Polarisationswerte den angelegten Spannungen nicht Schritt halten, schloß ich, daß die zweite Vorstellung den

Tatsachen entspricht, und der größte Teil des scheinbaren Widerstandes der Selenzelle durch den wahren Widerstand auch gegeben ist.

Diese Vorstellung verlangt aber, daß die EMK. des unsymmetrischen Becquerel-Effektes bei Belichtung größer als diejenige der Polarisation sein soll, was durch den Versuch keine Bestätigung fand.

Weiter ist aber zu erwägen, daß infolge von schnellem Abklingen der chemischen Polarisation einerseits, und andererseits infolge des Umstandes, daß W_2 in der Figur 1 keineswegs unendlich groß sein kann und entladend auf die Polarisation wirkt, nur ein kleiner Teil der Polarisation der Messung zugänglich ist. Nur mit einer bedeutend höheren Tourenzahl des rotierenden Kommutators könnte man vielleicht quantitativ die Polarisation der Selenzelle bestimmen.

Gemäß der Vorstellung I sollte die Selenzelle beim Anlegen von 6 Volt eine Polarisation von nahezu 6 Volt aufweisen; um dabei eine 50%ige Änderung des scheinbaren Widerstandes der Selenzelle bei Belichtung zu erhalten, muß der unsymmetrische Becquerel-Effekt die Polarisation nur um wenige hundertstel Volt verkleinern. Die beschriebene Anordnung liefert aber ein starkes Sinken der Polarisation bei der Belichtung der Selenzelle.

Diese Tatsache kann aber mit der Vorstellung I in Einklang gebracht werden, wenn man bedenkt, daß die geschilderte Versuchsanordnung nur einen Teil der Polarisation zu messen erlaubt: die Belichtung möge (gemäß der Vorstellung I) nur wenig die Polarisation ändern, daraus kann aber eine starke Änderung der Polarisationskapazität $\left(C = \frac{dQ}{dE}\right)$ resultieren; handelt es sich nämlich um zweiwertige Gase, welche die Elektrode beladen, so verursacht gemäß der Nernstschen Gleichung der Konzentrationsketten eine 10malige Verkleinerung der Gasbeladung, welche in diesem Falle dem Werte Q in der Beziehung $C = \frac{dQ}{dE}$ proportional ist, im Falle, daß die Gasgesetze hier Gültigkeit besitzen, nur eine Verkleinerung von E um 0,027 Volt. Dieser Umstand führt (solange die Gasgesetze wenigstens zum Teil gelten) notwendigerweise zur Verkleinerung der Polarisationskapazität mit sinkender EMK. der Polarisation, wodurch nach dem oben entwickelten die letztere mehr und mehr der Messung entgeht.[11])

Ganz dasselbe muß von dem großen unsymmetrischen Becquerel-Effekt gelten, wenn man die Vorstellung II der ganzen Betrachtung



zugrunde legt. In diesem Falle ist Q in der Beziehung $C = \frac{d\,Q}{d\,E}$ der aktiven elektromotorisch wirksamen Stoffmenge äquivalent, welche durch Belichtung an einer Elektrode entsteht, während E die EMK. des Photoeffektes darstellt (an der anderen Elektrode desselben Zellenelementes kann C einen ganz andern Wert haben). Es kann nun vorkommen, daß in kurzer Zeit nach der Unterbrechung des polarisierenden Stromes mit der Abnahme der Polarisation, von welcher Q und E in unserem Falle abhängig sind, Q entweder freiwillig, oder infolge Stromentnahme durch die Messungsanordnung, owie durch W_2 (Figur 1, falls C einen sehr geringen Wert hat, ganz oder teilweise abklingen wird.

Die Versuche lassen also nicht entscheiden, welche aus den zwei Ausgangsvorstellungen den Tatsachen mehr entspricht; sie sprechen aber eindeutig dafür, daß die Selenzelle bei Stromdurchgang eine hohe Polarisation aufweist. In kurzer Zeit nach der Unterbrechung des Stromes einer fremden Stromquelle besitzt die Selenzelle eine EMK., welche keineswegs als Ladung eines Kondensators, bestehend z. B. aus zwei Metalldrähten und aus dem Selen als Dielektrikum, betrachtet werden darf. Will man diese letzte Betrachtungsweise aufrecht erhalten, so muß man sich das Sinken der Polarisation bei Belichtung der Selenzelle so vorstellen, daß gemäß der alten Auffassungen die Belichtung den Widerstand der Selenzelle herabsetzt, wodurch die Kondensatorladung ceteris paribus sinkt. Diese Betrachtungsweise trägt aber nicht Rechnung der Tatsache, daß beim Anlegen von 12 Volt an die Selenzelle die Belichtung zwar zuerst ein Fallen der Polarisation von 5,6 auf 1,0 Volt verursacht, aber nach und nach sich die Polarisation auf 2,2 Volt erholt. Es wäre sehr gekünstelt, wenn wir diese Erholung durch die Rückstandswirkung der Kondensatoren erklären wollten.

Um etwas näheres über den Charakter des unsymmetrischen Becquerel-Effektes zu erfahren, ging ich schließlich an die Untersuchung der kleinen Polarisationen der Selenzelle (von der Größenordnung eines Millivolts), welche noch einige Minuten nach der Unterbrechung des Stromes einer fremden Stromquelle der Beobachtung zugänglich sind. Nachdem kurze Zeit die Selenzelle mit einem Akkumulator verbunden war, wurde der letztere entfernt, und die Selenzelle mit Hilfe eines Umschalters an das empfindliche Galvanometer mit dem hintereinander geschalteten Megohm (G und W_2 in der Figur 2) angeschlossen.

Man erhält dabei einen Ausschlag von 10 bis 20 cm, welcher sich langsam verkleinert. Wird nun die Selenzelle belichtet, so fällt rasch der Ausschlag herunter und bei Verdunkelung der Selenzelle steigt der Ausschlag an, aber nicht bis zum Werte, welchen man vor der Belichtung der Selenzelle beobachten konnte, sondern bis zu einem etwas kleineren Werte. (Dieselbe Beobachtung machte Hr. Greinacher unabhängig von mir.)

Diese Tatsache, welche eine wichtige Stütze für den oben entwickelten Mechanismus der Vorgänge in der Selenzelle darstellt, besagt, daß die EMK. des unsymmetrischen Becquerel-Effektes eine der EMK. der Polarisation entgegengesetzte Richtung besitzt. Photochemisch spricht das dafür, daß, falls z. B. der polarisierende Strom an der Anode eines Zellenelementes Sauerstoff erzeugt, derselbe durch Belichtung von der Anode chemisch gebunden wird (z. B. $2O + Se \longrightarrow SeO_2$).

B. Um die Existenz des unsymmetrischen Becquerel-Effektes direkt nachzuweisen, wurde eine Batterie aus 85 hintereinander geschalteten elektrolytischen Zellen konstruiert, welche lichtdicht abgeschlossen werden konnten. In den unten beschriebenen Versuchen wurden jedoch nicht alle 85 Zellen, sondern nur 40 benutzt. Dieselben bestanden aus mit H_2SO_4 angesäuerten 3%igen Uranylsulfatlösung, welche kathodisch zuvor zum kleinen Teil zu Uranosulfat reduziert wurde[12]); als Elektroden dienten Golddrähte von 0,35 mm Dicke; sie tauchten 0,5 cm tief in den Elektrolyten. Die Zellengefäße bestanden aus unten zugeschmolzenen kleinen Glasröhren; sie standen eng nebeneinander in einem gut von allen Seiten paraffinierten Metallgefäß; das ganze befand sich in einem Blechkasten, der von oben gut geschlossen werden konnte. Die Belichtung geschah somit von oben. Alle Zellen, welche also aus vollständig identischen Elektroden bestanden, konnten von oben gleichmäßig belichtet werden.

Diese Batterie wurde nun an verschiedene Stromquellen angeschlossen, wobei inzwischen sich das oben beschriebene empfindliche Galvanometer befand.

Eine EMK. von 1 Volt lieferte bei Abschluß der Batterie vom Licht einen Galvanometerausschlag von 7 cm, was bei dem benutzten Skalenabstand einem Strome von der Größenordnung 7×10^{-9} Amp. entsprach. Dieser Strom stellte sich erst nach einigen Minuten ein, anfänglich war er natürlich größer. Der scheinbare Widerstand der Batterie war somit von der Größenordnung $1{,}4 \times 10^8$ Ohm, während der wahre Ohmsche Widerstand des gesamten Stromkreises

keineswegs höher als 1000 Ohm geschätzt werden darf. Dieser scheinbare Widerstand der Batterie ändert sich relativ wenig mit der aufgelegten Spannung, wenn man natürlich nicht zu hohe Spannungen benutzt: Beim Anlegen von 6 Volt bekam ich in einigen Minuten im Dunkeln einen stationären Galvanometerausschlag von 33,5 cm und bei 10 Volt einen solchen von 71 cm. Nur beim Anlegen von 80 Volt erhielt ich einen bedeutend kleineren scheinbaren Widerstand.

Die relativ kleine Abhängigkeit des scheinbaren Widerstandes von der angelegten EMK. bei kleinen Spannungen erinnert lebhaft an den relativ kleinen sogenannten Spannungseffekt bei der lichtempfindlichen Selenzelle. Vom Standpunkt der Polarisation läßt sich diese Erscheinung leicht erklären:

Nach dem Ohmschen Gesetz gilt:

$$\frac{E}{J} = W_x,$$

wo E die angelegte EMK., W_x der scheinbare Widerstand des Kreises und J die Stromstärke ist. Wird dieselbe Beziehung mit Hilfe der gegenelektrometrischen Kraft der Polarisation (E_x) geschrieben:

$\frac{E - E_x}{W} = J$ wo W den wahren konstant bleibenden Ohmschen Widerstand des Kreises darstellt, so folgt:

$$W_x = W + \frac{E_x}{J}.$$

Die Konstanz von W_x bei kleinen Spannungen kann somit nur aus der Proportionalität zwischen E_x und J folgen. Bekanntlich verläuft auch die Polarisation bei sehr kleinen Stromdichten weit vor dem Einsetzen der sogenannten Zersetzungsspannung so gut wie geradlinig mit der Stromdichte.

Nachdem nun an die vom Licht abgeschlossene Urano-Uranylsulfatbatterie 1,7 Volt angeschlossen wurde, und die stationäre Stromstärke von $9{,}7 \times 10^{-9}$ Amp. sich eingestellt hat, wurde die Batterie geöffnet und dadurch dem Tageslicht des Zimmers ausgesetzt: sofort fing jetzt die Stromstärke an zu sinken und verkleinerte sich bis zu $7{,}0 \times 10^{-9}$ Amp. Charakteristisch für dieses Sinken der Stromstärke bei Belichtung ist eine große Trägheit: das Fallen der Stromstärke geht sehr langsam vor sich. Bei höheren Spannungen ist die Trägheit kleiner, was die Beobachtung erleichtert.

Beim Anlegen von 6 Volt geht der Galvanometerausschlag von

33,5 auf 24,5 cm durch Belichtung herunter; beim Anlegen von 10 Volt erhält man im Dunkeln einen stationären Galvanometerausschlag von 71 cm, welcher bei Belichtung rasch (= kleine Trägheit!) heruntergeht; er macht bald scheinbar halt, fällt aber in einigen Sekunden weiter bis zu 36 cm. Hier wächst also der scheinbare Widerstand bei Belichtung im Gegensatz zu den Selenzellen, und zwar im letzten Falle bis zu 100% des Dunkelwertes. Wird nun nach der Erreichung des Ausschlages von 36 cm die Batterie geschlossen, so wächst der Ausschlag schnell an.

Diese Versuche genügen, um die Existenz des unsymmetrischen Becquerel-Effektes als bewiesen zu betrachten.

C. Um schließlich die Bedingungen festzustellen bei welchen Diskontinuitäten innerhalb fester Stoffe Anlaß zum Auftreten von hohen Polarisationen geben, wurden zuerst die sogenannten Graphitwiderstände, bestehend aus mehreren mit Hilfe eines Bleistiftes gezogenen Graphitstrichen auf einer mattierten Glasplatte, untersucht.

Es kamen hauptsächlich drei Graphitwiderstände zur Untersuchung:

1. Eine von oben mattierte Glasplatte von 31 cm Länge und 2 cm Breite wurde an den Enden der ganzen Breite nach stark mit einem Bleistift bestrichen, worauf an den Enden kleine Nickelplatten mit Hilfe von Klemmschrauben zwecks Zuleitung des Stromes befestigt wurden. Den eigentlichen Graphitwidertsand bildeten nun mehrere in der Mitte der Platte nachgezogene Graphitstriche, welche mit unbewaffneten Augen vollständig kontinuierlich und zusammenhängend aussahen. Bei ununterbrochenem Gleichstrom besaßen diese Graphitstriche einen scheinbaren Widerstand von der Größenordnung 10^8 Ohm.

2. Ein ähnlicher Widerstand wurde an der Oberfläche eines Rohres aus undurchsichtigem Quarz von 5 cm Länge und 2 cm Durchmesser gebildet.

3. Schließlich habe ich einen Graphitwiderstand hergestellt, indem die Graphitstriche auf einem Ebonitrohr von 10,5 cm Länge und 2 cm Durchmesser aufgetragen wurden. Zwar war das Ebonitrohr nicht poliert, es ließ sich aber schwer mit dem benutzten Bleistift beschreiben, wodurch zur Bildung der Graphitstriche mit dem Bleistift stärker gedrückt werden mußte und die Graphitstriche sahen dabei zusammenhängender und glänzender als bei den ersten zwei Widerständen. Allein dieser Umstand genügte, wie man unten

sehen wird, um diesem Widerstand ganz andere Eigenschaften zu verleihen.

Diese Widerstände wurden nun auf Polarisation geprüft, indem sie an Stelle der Selenzelle in der beschriebenen Versuchsanordnung (Figur 2) kamen.

Die ersten zwei Widerstände lieferten sehr hohe Polarisationen: beim Anlegen von 2 Volt war auch die Polarisation nahezu 2 Volt; beim Anlegen von 4 und 6 Volt ließ sich auch eine Polarisation von etwa 4 bzw. 6 Volt feststellen. Der Ebonitwiderstand lieferte dagegen beim Anlegen von 2 Volt eine Polarisation von 0,4 bis 0,5 Volt; beim Anlegen von 6 Volt variierte dieselbe zwischen 1,5 bis 2,5 Volt.

Der große Widerstand der Graphitstriche beim ununterbrochenen Gleichstrom muß somit als scheinbarer Widerstand bezeichnet werden.

Weiter wurden auf der mattierten Oberfläche eines Glasstöpsels Goldstriche mit einer Platte aus chemisch reinem Gold aufgetragen. Der so gebildete Widerstand, bei welchem Graphit vollständig vermieden wurde, lieferte sehr hohe Polarisationen: beim Anlegen von 2 Volt war auch die Polarisation nahezu 2 Volt; beim ununterbrochenen Gleichstrom hatten diese Goldstriche einen Widerstand von der Größenordnung 10^9 Ohm.

Dieser Goldwiderstand wurde hergestellt und geprüft, um nachzuweisen, daß die Polarisationseigenschaften der Graphitwiderstände nicht etwa durch die Natur des Graphits bzw. der Kohle bedingt sind. Umgekehrt glaube ich die Meinung aussprechen zu dürfen, daß, wenn man Kohle innig zusammenschmelzen könnte, dieselbe einen metallischen Glanz und einen negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, wie die Metalle, hätte.

Schließlich wurden noch Glasröhren von 18 cm Länge, gefüllt mit Magnesium- bzw. mit Eisenspänen, untersucht. Sie besaßen beim ununterbrochenen Gleichstrom einen Widerstand von der Größenordnung 10^9 Ohm und lieferten dabei in der geschilderten Versuchsanordnung hohe Polarisationen: beim Anlegen von 2 Volt war auch die Polarisation nahezu 2 Volt. Es will mir also scheinen, daß die Eigenschaften eines Branly-Kohärers in der depolarisierenden Wirkung der elektrischen Wellen ihre Erklärung finden.

Den beiden in der drahtlosen Telegraphie verwendeten Detektoren, dem Branly- und dem elektrolytischen Schlömilch-Detektor liegt somit dieselbe Wirkungsweise zugrunde.[13]).

Alle hier untersuchten Systeme von festen Stoffen sind somit

dadurch gekennzeichnet, daß sie Diskontinuitäten aufweisen; dieselben verursachen es, daß diese Systeme bei Stromdurchgang sich wie elektrolytische Zellen mit parallel geschalteten Leitern erster Klasse verhalten.

Speziell, was das Verhalten von sehr dünnen Schichten von festen Stoffen betrifft, so scheint mir überhaupt fraglich, ob dieselben „elektrisch-kohärent", wenn man sich so ausdrücken darf, auftreten können, d. h. so, daß sie nur die Eigenschaften von Leitern erster Klasse aufweisen sollten.

Beim Übergang von dickeren Metallschichten zu dünneren wird sich zuerst die geschilderte Eigenschaft der festen Stoffe so äußern, daß man einen Grenzwert der Schichtdicke erreichen wird, bei welchem das Ohmsche Gesetz nicht mehr gilt.

Ohne die geschilderten Diskontinuitäten der festen Stoffe in Erwägung zu ziehen, wollte seinerzeit J. J. Thomson[14]) diesen Grenzwert der Schichtdicke, bei welchem das Ohmsche Gesetz zu versagen anfängt, mit der Dimension der freien Weglänge der Elektronen im Metall in Zusammenhang bringen.

Aber schon Drude[15]) bemerkte dazu (l. c. S. 955): „Bei der Herstellungsart der dünnen Metallschichten auf nassem (chemischen) Wege, oder durch Kathodenzerstäubung ist es aber sehr wohl möglich, daß die Metallschicht nicht genügend kohärent ist."

Was nun das gegenseitige Verhalten der Größe der Polarisationskapazität der in Frage kommenden elektrolytischen Zelle einerseits und der Größe des zur elektrolytischen Zelle parallel geschalteten Ohmschen Widerstandes andererseits betrifft, so wissen wir darüber gar nichts. Hat man bei einer kleinen Polarisationskapazität mit einem kleinen Ohmschen Widerstande zu tun, so läßt sich mit der geschilderten Methode schwerlich eine quantitative Messung der Polarisation ausführen: in kurzer Zeit nach der Unterbrechung des primären Stromes wird die Polarisation durch den parallel zur Zelle geschalteten Ohmschen Widerstand vernichtet.

In diesem Falle verschwindet also die Polarisation nach der Unterbrechung des primären Stromes nicht etwa infolge von zu hoher Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge, welche die Entstehung der Polarisation verursachen, nicht etwa infolge von zu großer Stromentnahme während der Messung, die Polarisation verschwindet vielmehr durch Kurzschluß im System selbst.

Methodologisch wird dieser Umstand uns zwingen, zwecks

Messung der Polarisation zu möglichst hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten des rotierenden Kommutators überzugehen.

Aber hier laufen wir Gefahr, den Stromstoß des primären Stromes so kurz zu machen, daß der stationäre von der Zeit unabhängige Wert der Polarisation, welcher uns bei gegebener Stromdichte interessiert, nicht erreicht wird.

Und selbst, wenn alle diese Schwierigkeiten beseitigt werden, kann eine quantitative Messung der Polarisation einer elektrolytischen Zelle bei einem ungünstigen Verhältnis zwischen ihrem inneren Widerstand und dem zur Zelle parallel geschalteten Widerstand und bei der Unkenntnis dieses Verhältnisses aussichtslos erscheinen.

Was schließlich den näheren Mechanismus der geschilderten Polarisationsfälle betrifft, so ist derselbe, wie ich vor kurzem dargelegt habe[16]), mit dem Zustandekommen von elektrolytischen Potentialdifferenzen an der Grenze zweier Phasen eng verknüpft.

Danach kommt den Ionen des Lösungsmittels (z. B. im Falle einer wässerigen Lösung, in welche eine feste Elektrode taucht, den OH'- und H'-Ionen), die Fähigkeit zu, elektronisch zu dissoziieren, z. B.

$$H^{\cdot} = H + \oplus,$$

wo $\oplus$ ein positives Elektron darstellt; während nun im stromlosen Zustande die Produkte dieser Dissoziation sich in chemisches Gleichgewicht mit der Elektrode setzen und zum Auftreten von Gleichgewichtspotentialen führen, bildet sich bei Stromdurchgang, welcher allein durch die H'- und OH'-Ionen im Falle einer wässerigen Lösung bewirkt wird, ein Asynchronismus zwischen den elektrischen Vorgängen (= Aufladung eines Atoms, oder Entladung eines Ions) und den rein chemischen Vorgängen aus, was zum Auftreten der Polarisation Anlaß gibt.

Die Ionen des Lösungsmittels bilden somit bevorzugte Systeme, indem sie allein die Fähigkeit besitzen, elektronisch zu dissoziieren und den elektrischen Strom durch die Grenze Elektrode/Elektrolyt zu transportieren. Was aber den quantitativen Wert eines Gleichgewichtspotentials betrifft, so sind auf denselben die Ionen des Lösungsmittels ohne Wirkung: das thermodynamisch richtige Gleichgewichtspotential zwischen Zink und Kupfer hat ceteris paribus denselben Wert, ob wir es mit einer wässerigen Lösung, alkoholischen Lösung oder sogar mit dem Voltaeffekt dieser Metalle im Gasraume zu tun haben.



Nur die Polarisation und die Polarisationskapazität sind vom Lösungsmittel abhängig. Speziell was die Polarisation zwischen den kleinen Teilchen eines nicht genügend kohärenten festen Stoffes, wie z. B. zwischen den kleinen Selenkristallen der Selenzelle und zwischen den Graphitteilchen eines Graphitstriches betrifft, so will mir scheinen, daß hier die Gesetzmäßigkeiten des Voltaeffektes im Gasraume und seiner Polarisation maßgebend sind.

Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer spreche ich auch an dieser Stelle für die Überlassung der schönen Apparate seines Institutes meinen verbindlichsten Dank aus.

Literatur und Anmerkungen.

1) Bemerkung. Die Zusammenstellung dieser Arbeit hat sich etwas verzögert. Sie wurde schon bis 1. Juli 1916 vollständig abgeschlossen, und in vorliegender, abgeschlossener Form habe ich darüber noch im S.-S. 1916 in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft Zürich vorgetragen. Nachdem ich meine Versuche abgeschlossen hatte, hat Hr. Greinacher dieselben zum Teil wiederholt und sie bestätigt gefunden. Seine diesbezügliche Arbeit wird in kurzer Zeit im Druck erscheinen.

März 1917. Der Verfasser.

2) Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. XVIII. Jahrgang. Nr. 4. 1916.

3) Zitiert nach Ries, l. c., S. 61.

4) Über diese und analoge Erscheinungen s. D. Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 673. 1913.

5) Ries, l. c. S. 107.

6) Reinganum, Phys. Zeitschr. **7.** 786. 1906; **8.** 293. 392. 1907.

7) Chr. Ries, Phys. Zeitschr. **9.** 164 u. 228. 1908. Weiter s. die Versuche von Goldmann, Luggin, Schmidt, Minchin, zusammengefaßt bei Chr. Ries. Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Leipzig 1909. S. 193 u. 234.

8) Z. B. Greinacher, l. c.

9) S. die Untersuchungen über Polarisation mit Hilfe des Oscillographen von Le Blanc und Reichinstein.

10) Bemerkung. Allein dieser Befund genügt, um die beschriebenen Erscheinungen nicht etwa ausschließlich der Kapazität der Selenzelle im elektrostatischen Sinne des Wortes zuzuschreiben. Als ich nämlich bereits am Anfang des Sommersemesters 1916 Gelegenheit hatte, in einer physikalischen Gesellschaft über die ersten diesbezüglichen Versuche zu berichten, hat einer von den anwesenden Kollegen (nämlich Herr Professor Picard) dazu bemerkt, daß ein gewöhnlicher Kondensaror ähnliches Verhalten aufweisen würde. — Man sieht aber, daß es sich hier um ein bedeutend komplizierteres Phänomen handelt.

11) Diese Gesetzmäßigkeit konnte ich seiner Zeit aus der dynamischen Charakteristik einer Polarisationszelle direkt entnehmen: Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie 1909. Es muß aber dazu ausdrücklich betont werden, daß bei sehr hohen Stromdichten, bei welchen die Gasbeladung einer Elektrode von gleicher Größenordnung wie der Grenzwert der Löslichkeit im Elektrodenvolumen ist (— dieser Grenzwert wurde bei der Beschreibung des Verdrängungsprinzips als Summenkonstante



bezeichnet —) die Polarisationskapazität mit sinkender EMK. der Polarisation wachsen muß.

12) G. Trümpler, „Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten" Dissertation in Zürich. Sonderabdruck aus Zeitschr. f. phys. Chem. XC, Heft 4

13) Näheres über die Wirkung des Schlömilch-Detektors s. Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 673. 1913.

14) J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. soc. (2) **11.** 119. 1901. J. Patterson, Phil. Mag. (6) **4.** 652. 1902.

15) Drude, Annalen **14** (1904).

16) Reichinstein, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens. Verlag Gebr. Leemann & Co. 1916.

(Eingegangen 24. März 1917).

Über den Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte.

Von

J. Rheden in Wien.

In Heft 8 dieser Zeitschrift hat Herr Hofrat Eder zu meiner in den Heften 2 und 3, 1916, unter dem obigen Titel veröffentlichten Arbeit Stellung genommen, dabei eine Reihe von Quellen genannt, die zu berücksichtigen ich übersehen hätte, und ausgeführt, daß speziell durch die Arbeiten Schwarzschilds das Resultat meiner Arbeit so ziemlich in allen Punkten vorweggenommen sei. Dazu möchte ich folgendes bemerken:

Aus der ganzen Anlage meiner Arbeit geht hervor, daß ich nicht beabsichtigte, das Problem der Vorbelichtung allgemein oder gar abschließend zu behandeln, sondern daß ich in dieses Thema nur so weit eingehen wollte, als es für den im Auge gehabten astronomischen Zweck in Betracht kam; für diese meine Absicht spricht schon die Auswahl der Platten. Ich hielt es darum nicht für notwendig, erst weit ausholend einen Überblick über die bisherige auf das Problem bezugnehmende Literatur zu geben, ich glaubte vielmehr, mich auf den bloßen Hinweis beschränken zu dürfen, daß die mit der Vorbelichtung zusammenhängenden Erscheinungen schon lange bekannt und oft der Gegenstand von Untersuchungen gewesen seien (S. 33). Durch diese Bemerkung glaubte ich mich gegen den Verdacht, daß ich in Unkenntnis älterer Arbeiten mit meiner eigenen etwas wesentlich Neues zu schaffen vermeine, hinreichend gesichert.

Die von Herrn Hofrat Eder hauptsächlich angezogene Arbeit Schwarzschilds war mir natürlich nicht unbekannt. Hier muß



aber vor allem festgestellt werden, daß die genannte Abhandlung, soweit sie sich auf die Vorbelichtung bezieht, eine rein theoretische Betrachtung darstellt, welche zur Klärung der mit der Vorbelichtung zusammenhängenden Erscheinungen bestimmt war. Praktisch scheint sich Schwarzschild mit der Vorbelichtung nicht eingehender beschäftigt zu haben, auch legte er ihr, wie aus den Schlußworten des betreffenden Kapitels hervorgeht, überhaupt keinen praktischen Wert bei. Daß Schwarzschild kaum Versuche an einem Sensitometer zu dem in Rede stehenden Zweck gemacht haben dürfte, schließe ich auch daraus, daß er die Erzielung des günstigsten Effektes der Vorbelichtung an die genaue Einhaltung des Schwellenwertes knüpft[1]), während aus meinen Versuchen eindeutig hervorgeht, daß dieser günstigste Effekt erst bei einer weit größeren Vorbelichtung, also bei schon recht starkem Schleier, eintritt. Diese Tatsache wäre dem scharf beobachtenden Auge Schwarzschilds gewiß nicht entgangen.

Bei der Beantwortung der Frage, ob und wann die mit der Vorbelichtung verbundenen Erscheinungen mit Erfolg zu benutzen seien, habe ich in meiner Arbeit nur auf die astronomische Photographie Rücksicht genommen und vor allem jene Fälle ausgeschaltet, in denen die Anwendung der Vorbelichtung entweder keinen Vorteil oder gar Nachteile bringt. Ich war mir bewußt, damit dem Erfahrenen nichts Neues zu sagen. Hingegen habe ich andere Fälle, in denen die Vorbelichtung mit Vorteilen verbunden ist, nicht namentlich angeführt. Als derartige Fälle nenne ich die Aufnahme von kleinen Planeten, bei denen über eine gewisse Belichtungsdauer hinaus wegen der Bewegung des Planeten für die Helligkeit des Planetenbildes nichts mehr gewonnen werden kann. Auch bei manchen anderen astronomischen Aufnahmen, bei welchen ganz besonders auf die ökonomische Ausnützung günstiger atmosphärischer Verhältnisse Bedacht zu nehmen ist, kann von der Vorbelichtung mit Nutzen Gebrauch gemacht werden; hierher gehören die Aufnahmen lichtschwacher Sternhaufen, die lange Belichtungen bei einer Luft erfordern, wie sie in genügender Güte, in unseren Gegenden wenigstens, im Laufe eines Jahres nur auf wenige Stunden eintritt. Eine auf

1) „Wächst die Vorbelichtung über den Schwellenwert hinaus ($\sigma_0 < v$), so beginnen die schwächeren Sterne wieder in dem stärker werdenden Schleier zu verschwinden, sie bleiben nur bis zur Größe $\sigma_0 + 0,7$ sichtbar. — Handelt es sich also darum, möglichst schwache Sterne zu erhalten, so muß man genau bis zum Schwellenwert vorbelichten" . . . . . (Beiträge zur photographischen Photometrie der Gestirne von K. Schwarzschild, S. 36.)

starken Schleier gestellte Modifikation der Entwickelung läßt hier anderer Nachteile wegen nicht den gleichen Erfolg erreichen.

Über die Frage, ob der Vorbelichtung auch bei astrospektrographischen Arbeiten ein praktischer Wert zukommt, sind von anderer Seite Untersuchungen im Gange.

Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle.

Von

Maria Ernst.

Mit 3 Figuren und 5 Kurven.

§ 1. Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) hat Fräulein Helene Eichler nachgewiesen, daß, wenn man auf der einen Seite eines dünnen Platin-, Palladium- oder Eisenbleches Wasserstoff oder Sauerstoff elektrolytisch entwickelt, die lichtelektrische Empfindlichkeit auf der anderen Seite stark zunimmt. Diese Zunahme war unbegrenzt, bis schließlich das Blech brüchig wurde und zerriß. Sobald die Elektrolyse unterbrochen wurde, fiel die lichtelektrische Empfindlichkeit schnell auf den ursprünglichen Wert, den das ausgeglühte und noch nicht mit Gasen behandelte Blech gezeigt hatte. Der Grund für diesen Anstieg des lichtelektrischen Effektes konnte nicht aufgefunden werden. Die nächstliegende Annahme, daß sich eine Legierung mit großer Empfindlichkeit bildete, war nicht haltbar, ebensowenig die Hypothese, daß die Gase durch die Poren des Metalles dringen und dann zwischen Metall und Sonde durch Ionenstoß ionisiert werden könnten.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Gerhard C. Schmidt habe ich die Versuche wieder aufgenommen, um womöglich den Grund für die Erscheinung aufzufinden.

§ 2. Wiederholung der Versuche von Frl. Eichler.

Auf die Versuchsanordnung gehe ich nur kurz ein, da sie im wesentlichen übereinstimmte mit der von Frl. Eichler angewandten. Für alle Einzelheiten sowie für die allgemeine Beschreibung eines Versuches verweise ich auf ihre Arbeit.

Zwischen der mit dem Elektrometer verbundenen Sonde und dem belichteten Metallblech bestand bei den meisten Versuchen nur eine Potentialdifferenz von 8 Volt, damit die bei höherer

Spannung auftretende Ionisierung durch Ionenstoß vermieden wurde. Einzelne Beobachtungsreihen habe ich jedoch auch bei 80 Volt angestellt. Belichtet wurde mit der Quarzquecksilberlampe. Meine Beobachtungen bestätigen die von Frl. Eichler: Anfangs trat in der Regel eine Ermüdung des Bleches ein, bis nach Verlauf von einiger Zeit die lichtelektrische Empfindlichkeit konstant wurde. Bei dem Eingießen des Elektrolyten in den an der Unterseite des Metallbleches befestigten Trog nahm die Empfindlichkeit plötzlich etwas ab und blieb dann konstant. Sobald mit der Elektrolyse begonnen wurde, war ein Anwachsen des lichtelektrischen Stromes zu beobachten, und zwar zeigte sich der Sauerstoff wirksamer als der Wasserstoff. Die Kurven zerfielen also, wie bei Frl. Eichler, in drei Abschnitte: 1. Den Abfall zur Zeit der Ermüdung, 2. den plötzlichen kleinen, durch Zusatz von Kalilauge bewirkten Abfall und 3. den Anstieg, welcher durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase hervorgerufen wurde. Da meine Beobachtungen nichts Neues ergeben, so verzichte ich auf ihre Mitteilung.

Die nachfolgenden Versuche beziehen sich hauptsächlich auf den zweiten und dritten Teil der Kurve. Den ersten Teil, d. h. die Ermüdungserscheinungen, habe ich nicht weiter verfolgt; sie sollen den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden.

§ 3. Einfluß des Zustandes der Unterseite des belichteten Metallbleches auf den lichtelektrischen Effekt.

Es wurden Versuche unternommen, die eine Aufklärung herbeiführen sollten zunächst über den zweiten Teil der Kurve, den plötzlichen kleinen Abfall der lichtelektrischen Empfindlichkeit, welcher auftrat, wenn an die Unterseite des belichteten Bleches Kalilauge gebracht wurde. Bereits Frl. Eichler hat ihre Untersuchungen nach dieser Richtung hin in der mannigfachsten Weise geändert. Dabei fand sie, daß bei — 80 Volt Spannung im allgemeinen Nichtelektrolyte eine schwache Erhöhung, Elektrolyte eine Erniedrigung des lichtelektrischen Effektes bewirkten; doch wichen die Resultate stark voneinander ab, so daß selbst bei Beschickung des Troges mit Kalilauge zuweilen keine Änderung beobachtet wurde. Bei einer Spannung von — 8 Volt trat in der Regel keine nennenswerte Änderung der Empfindlichkeit ein. Unter diesen Umständen gelang es nicht, zu einer Erklärung für die Erscheinung zu kommen.

Wie bereits erwähnt, erhielt ich mit der Anordnung von Frl.

Eichler genau die gleichen Resultate wie sie. Um die Versuche zu variieren, habe ich den Einfluß der verschiedensten Flüssigkeiten untersucht. Dabei wurde jedesmal die betreffende Flüssigkeit entweder in einen Trog gebracht, der, wie bei den früheren Versuchen, auf der nichtbelichteten Seite des Bleches befestigt war, oder es wurde Fließpapier damit getränkt und gegen das Blech gepreßt. Es wurde erwartet, daß bei der Entfernung der Flüssigkeit der ursprüngliche Zustand sich wiederherstellen würde.

Da ich bei — 8 Volt keine mit Sicherheit festzustellende Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit fand — in einigen Fällen trat eine geringe Erniedrigung, in anderen dagegen keine Änderung oder sogar eine kleine Erhöhung ein, die sich jedoch kaum von den im Verlauf der Kurve auftretenden Knicken unterschied —, so ging ich zu einer Ladung von — 80 Volt über. Ein Wulfsches Elektrometer wurde eingeschaltet, mit dem beobachtet werden konnte ob die Ladung konstant blieb. Untersucht wurden in ihrer Einwirkung auf den lichtelektrischen Effekt die Nichtelektrolyte: Wasser, wässerige Lösungen von Zucker und Chloralhydrat in den verschiedensten Konzentrationen, Nitrobenzol, Brombenzol, Glyzerin, Paraffin und Anilin. Bei allen diesen Substanzen wurde auch nicht der geringste Einfluß beobachtet. Dasselbe war der Fall bei Elektrolyten, vorausgesetzt, daß die Spannung konstant blieb. Es genügt, wenn ich eine Beobachtungsreihe mitteile.

Tabelle 1.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf — 80 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
5	77	Luft	70	91	
10	80		75	91	
15	80		80	90	
20	77		85	90	NaOH
25	80		90	91	
30	81		95	91	
35	81		100	95	
40	75		105	94	
45	81		110	92	
50	84		115	94	Luft
55	89		120	95	
60	90		125	95	NaCl
65	90		130	97	

Eine kurze Erläuterung meiner Tabellen möchte ich vorausschicken. Es sollen darin bedeuten: *T* die Zeit in Minuten, die seit

dem Beginn der Belichtung verflossen war, A jedesmal den zu dieser Zeit gemessenen Ausschlag der Elektrometernadel in Skalenteilen innerhalb 90 Sekunden. In den „Bemerkungen“ habe ich den Zustand der Unterseite des belichteten Metallbleches näher angegeben: die Bezeichnung „Luft“ z. B. will sagen, daß die Unterseite mit der äußeren Luft in Verbindung stand, „NaOH“, daß sie von Natronlauge bespült wurde.

Ebenso, wie Natronlauge und Kochsalzlösungen, verhielten sich auch wässerige Lösungen von Schwefelsäure und Salzsäure. Sobald dagegen die an das Blech angelegte Spannung sank, ging auch der lichtelektrische Effekt zurück. Dies gab den Fingerzeig für die von Frl. Eichler gefundene Abnahme. Bei ihrer Versuchsanordnung war zwischen der Hochspannungsbatterie und dem belichteten Blech stets ein Wasserwiderstand eingeschaltet; die Zelle bestand aus Metall, welches zur Erde abgeleitet war. Wurde nun Kalilauge in den Trog gegossen, so bildete sich leicht wegen ihrer lösenden Wirkung auf Siegellack eine kleine Brücke zwischen dem geladenen Blech und der geerdeten Zelle. Wegen des großen Wasserwiderstandes nahm das Potential um einige Volt ab, und damit fiel auch die lichtelektrische Empfindlichkeit. Da die Spannung jedoch nur wenig sank, so konnte Frl. Eichler diesen Abfall mit Hilfe des von ihr benutzten nicht sehr empfindlichen Elektrometers nicht feststellen; die Abnahme des Potentials genügte indessen, um den lichtelektrischen Effekt um einige Skalenteile herabzudrücken. Daß diese Erklärung richtig ist, geht daraus hervor, daß ich durch Herstellen einer weniger guten oder besseren Verbindung zwischen dem Elektrolyten und der Zelle jeden beliebigen Wert für die lichtelektrische Empfindlichkeit erhalten konnte.

Es erklärt sich jetzt auch, aus welchem Grunde weder Frl. Eichler noch ich bei Anlegung von — 8 Volt Spannung eine wesentliche Beeinflussung des lichtelektrischen Effektes durch das Eingießen des Elektrolyten beobachten konnte. In diesem Falle wurden zur Ladung des Metallbleches stets große Akkumulatoren ohne Wasserwiderstand angewandt. Selbst wenn also der Elektrolyt eine Verbindung zwischen dem belichteten Blech und der Zelle herbeiführte, so konnte doch genügend Strom geliefert werden, um die Spannung konstant zu halten.

Aus diesen Versuchen ergibt sich somit: Die von Frl. Eichler unter gewissen Umständen beobachtete geringe Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit, welche eintrat,

wenn man auf die nicht belichtete Seite des Metallbleches Kalilauge brachte, rührt daher, daß infolge fehlerhafter Versuchsanordnung die Spannung um ein Geringes sank. Wird diese Fehlerquelle beseitigt, so ist es für die Größe des lichtelektrischen Effektes ganz gleichgültig, ob die nicht belichtete Seite von einem Elektrolyten oder Nichtelektrolyten bespült wird.*)

§ 4. Nachweis, daß die elektrische Ladung der entwickelten Gase die Erscheinung nicht beeinflußt.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche der zweite Teil der Kurve erklärt worden ist, bin ich dazu übergegangen, den dritten Teil zu untersuchen. Eine Reihe von Arbeitshypothesen, die ich in ihren Konsequenzen verfolgte, gab mir den Fingerzeig, in welcher Weise ich neue Versuche anzustellen hatte. Soweit diese Hypothesen durch das Experiment nicht gestützt werden, beschreibe ich sie nur ganz kurz.

Zunächst bildete ich mir die Vorstellung, daß die an dem Metall gelösten Gase vielleicht elektrisch geladen seien und dadurch in irgend einer Weise die Elektronen des Metalles lockerten, so daß diese durch das Licht leichter aus dem Molekülverband getrennt würden. Wie Townsend[2]) nachgewiesen hat, sind die durch Elektrolyse aus Kalilauge entwickelten Gase negativ geladen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß sie, wenn sie sich im Metall lösen, ihre Ladung beibehalten und die negativen Elektronen des Metalls abstoßen, so daß letztere sich auf der Oberfläche anhäufen und deshalb durch das Licht verhältnismäßig leicht abgespalten werden. Hiernach wäre also bei der Elektrolyse von Kalilauge eine Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit zu erwarten, welche ja auch tatsächlich von Frl. Eichler und mir stets beobachtet worden ist. Da nach Townsend die durch die Elektrolyse von Schwefelsäure gewonnenen Gase dagegen positiv geladen sind, so müßten auf Grund der eben aufgestellten Hypothese Wasserstoff und Sauerstoff aus Schwefelsäure die lichtelektrische Empfindlichkeit herabsetzen. Ob ein solcher Unterschied in der Einwirkung der aus Kalilauge und Schwefelsäure hergestellten Gase wirklich vorhanden ist, habe ich auf folgende Weise geprüft: An Stelle des

*) Bei diesen Versuchen hat mich Hr. cand. phys. F. Volmer unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

von Frl. Eichler benutzten schweren Porzellantroges, der sich jedesmal nur mit einigen Schwierigkeiten an der Unterseite des Metallbleches befestigen ließ, verwandte ich zur Aufnahme des Elektrolyten ein leichtes paraffiniertes Korkgefäß, dessen Boden eine kleine Glasscheibe bildete. Dasselbe wurde mit Siegellack direkt auf das Blech gekittet, so daß etwa eine Metallfläche von $3 \times 1{,}5$ cm für die Gasentwickelung frei war, und zwar genau an der gleichen Stelle, wo sich an der Oberseite die Kreisfläche befand, die der Belichtung ausgesetzt werden konnte. Wurde statt der Schwefelsäure Kalilauge zur Elektrolyse benutzt, so wurde der Siegellack, damit die Flüssigkeit ihn nicht angriff, mit Paraffin überzogen oder durch Paraffin ersetzt.

Die Schaltung war dieselbe, wie bei Frl. Eichler; nur wurden in den Kreis, in dem die Elektrolyse vor sich ging, ein Ampèremeter und ein Widerstand eingefügt, damit die Stromdichte bestimmt und eventuell verändert werden konnte. Beide Apparate sowie auch die Akkumulatoren, welche zur Gasentwicklung dienten, waren gut isoliert. Beobachtet wurde die lichtelektrische Empfindlichkeit von dünnen Platinblechen, und zwar zuerst ohne Gasentwicklung, bis sie konstant war. Darauf wurde die Kalilauge bzw. Schwefelsäure in den Trog gegossen und wieder beobachtet, bis die Elektrometernadel einen konstanten Ausschlag zeigte. Schließlich wurden durch Elektrolyse die Gase an dem Blech entwickelt und gleichzeitig die Änderungen des lichtelektrischen Stromes gemessen.

Die nachfolgenden Tabellen geben einige meiner Beobachtungsreihen wieder. Die Bezeichnungen „H" und „O" bedeuten darin den Beginn der Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung. Ferner ist in den Tabellen die Stromstärke verzeichnet, welche das Ampèremeter während der Elektrolyse anzeigte.

In den Kurvenzeichnungen sind nach der Abszisse die Werte für T, nach der Ordinate die für A abgetragen. Die übrigen Bemerkungen sind hier analog denen der Tabellen. Durch ein Sternchen wird die Unterbrechung der Gasentwicklung angegeben.

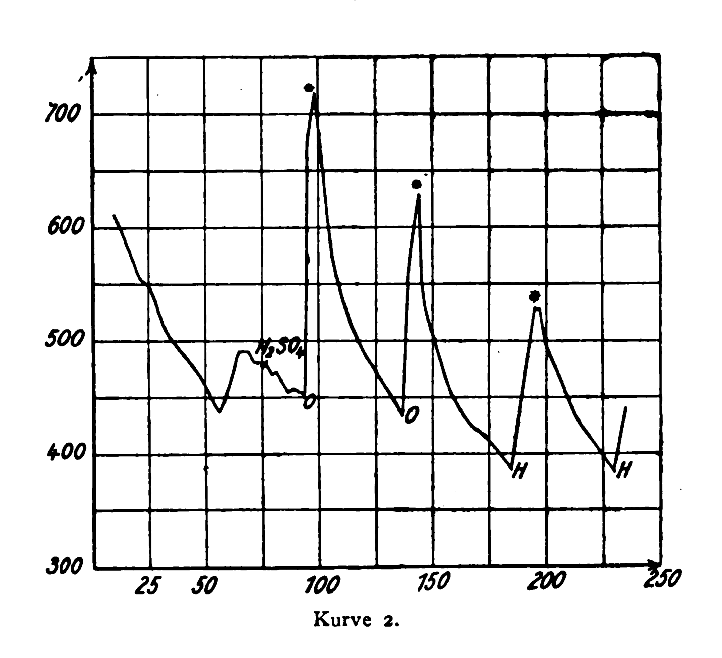
Tabelle 2.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	A	Bemerkungen	T	A	Bemerkungen
10	612	Luft	22	555	
14	588		26	547	
19	567		31	517	

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

T	A	Bemerkungen	T	A	Bemerkungen
36	502	Luft	140	568	O 2 Amp.
41	487		143	626	
46	475		146	535	Unterbrechung der Gasentwicklung
51	455		151	493	
56	439		156	468	
66	492		161	445	
69	492		166	429	
72	482		171	418	
76	482		176	410	
79	470	H_2SO_4	181	395	
82	471		185	387	
86	455		189	453	H 1,5 Amp.
89	457		192	526	
92	453		195	526	Unterbrechung der Gasentwicklung
95	670	O 2 Amp.	198	504	
98	720		201	489	
106	571	Unterbrechung der Gasentwicklung	206	466	
111	535		211	443	
116	509		216	425	
121	487		221	410	
126	467		226	396	
131	452		231	381	
134	442		234	440	H 1,5 Amp.
137	432				



Kurve 2.

Tabelle 3.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	A	Bemerkungen
10	486	Luft
14	448	
18	431	
23	390	
28	349	
33	333	
38	314	
43	302	
48	286	
53	282	
58	287	
61	260	H_2SO_4
64	258	
68	247	
71	247	
74	312	H 1 Amp.
77	431	
80	448	Unterbrechung der Gasentwicklung
83	437	
93	380	
98	359	
103	337	
108	327	
113	308	
118	303	
123	297	
126	360	H 1 Amp.
129	390	Unterbrechung der Gasentwicklung
133	366	
138	345	
143	328	
148	314	
153	296	
158	286	
161	421	O 1,5 Amp.
164	501	
167	484	Unterbrechung der Gasentwicklung
170	455	
173	432	
178	399	
183	372	
188	349	
193	334	
196	439	O 1,4 Amp.
199	452	H 1,4 Amp.
202	502	
205	517	Unterbrechung d. Gasentwicklung
208	480	

Tabelle 4.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	A	Bemerkungen
20	460	Luft
25	440	
30	430	
35	425	
40	420	
45	418	
48	377	H_2SO_4
51	367	
55	366	
58	390	H 0,45 Amp.
61	422	
64	447	
67	440	Unterbrechung der Gasentwicklung
70	429	
75	416	
80	406	
85	396	
90	386	
95	382	
100	368	
105	360	
110	358	
113	380	H 0,45 Amp.
116	412	
119	410	Unterbrechung der Gasentwicklung
122	399	
126	389	
130	384	
135	376	
140	363	
145	353	
150	348	
153	415	O 0,60 Amp.
156	447	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
159	427	Unterbrechung der Gasentwickelung	193	408	O 0,60 Amp.
163	405		196	406	H 0,50 Amp.
166	394		199	426	
170	378		202	422	Unterbrechung der Gasentwicklung
175	366		205	399	
180	360				
185	352				
190	347				

Die Figur stellt die Beobachtungsreihe von Tabelle 2 graphisch dar. Die übrigen Kurven verlaufen analog, so daß sich ihre Wiedergabe erübrigt. Aus den Tabellen und der Figur geht hervor, daß die Elektrolyse von Schwefelsäure im wesentlichen in gleicher Weise auf den lichtelektrischen Effekt einwirkt, wie die von Kalilauge. Für den Verlauf der Erscheinung ist es somit ganz gleichgültig, ob die elektrolytisch entwickelten Gase positiv oder negativ geladen sind. Allerdings treten zuweilen, besonders bei geringen Stromdichten, kleine Unterschiede auf: nach Unterbrechung der Wasserstoffentwicklung erfolgt hin und wieder noch ein kleiner Anstieg (siehe z. B. Tabelle 3); bei der Sauerstoffentwicklung aus Schwefelsäure sowie bei der Elektrolyse von Kalilauge habe ich eine ähnliche Erscheinung nicht beobachtet.

Aus den Tabellen 2, 3 und 4 ist weiter zu erkennen, daß die Größe des Anstieges der lichtelektrischen Empfindlichkeit abhängig ist von der Stärke des durch den Elektrolyten geleiteten Stromes; der Effekt wird um so größer, je stärker die Stromdichte ist, je größer also auch die Menge des entwickelten Gases ist. Eine Reihe von Versuchen, die ich mit sehr verdünnten Lösungen der Elektrolyte angestellt habe, hat gezeigt, daß sehr geringe Mengen elektrolytisch entwickelter Gase erst nach längerer Zeit einen Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit herbeiführen oder aber den lichtelektrischen Effekt gar nicht beeinflussen. Eine genaue quantitative Beziehung zwischen der Verstärkung des lichtelektrischen Stromes und der bei der Gasentwicklung angewandten Stromdichte habe ich rechnerisch nicht finden können, doch scheint mir nach meinen allerdings nicht sehr umfangreichen Beobachtungen, daß die Empfindlichkeit schneller ansteigt als die Stromdichte.

Obwohl die Versuche die Hypothese, daß die elektrischen Ladungen der Gase von Einfluß auf die beobachtete Erscheinung sind, nicht bestätigen, habe ich sie noch auf andere Weise geprüft. Wie Townsend gezeigt hat, nimmt die elektrische Ladung der Gase mit steigender Temperatur zu; unterhalb 20° C ist sogar der aus Kalilauge entwickelte Sauerstoff ohne nachweisbare Ladung. Hängt daher die Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit in irgend einer Weise mit der Ladung der Gase zusammen, so ist zu erwarten, daß die Erscheinung bei niedriger Temperatur anders verlaufen würde, als bei höherer. Für eine solche Untersuchung wurde unter dem Korktrog ein Blechkasten angebracht, der mit Eisstückchen so angefüllt wurde, daß diese den Boden des Troges berührten und abkühlten. Die Temperatur der Kalilauge wurde dadurch mit Sicherheit dauernd weit unter 20° C gehalten. Obwohl das jetzt durch den Strom entwickelte Gas nicht elektrisch geladen war, bewirkte es doch, wie gewöhnlich, eine Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit des bestrahlten Metallbleches. Es ist also die aktivierende Wirkung der Gase nicht in ihrer elektrischen Ladung zu suchen.

§ 5. Nachweis, daß die durch die Okklusion der Gase bewirkte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ohne Einfluß ist auf die durch dasselbe Agens hervorgerufene Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit.

Bereits von Bädeker[3]) und Wilson[4]) ist ein Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Elektronenemission und elektrischem Leitvermögen gesucht worden. Jedoch konnte noch nicht nachgewiesen werden, daß die beiden Erscheinungen immer einander parallel gehen, wenn auch in einzelnen speziellen Fällen, z. B. bei granulären Silber- und Jodsilberschichten, ein gleichzeitiges Auftreten zu bemerken war.

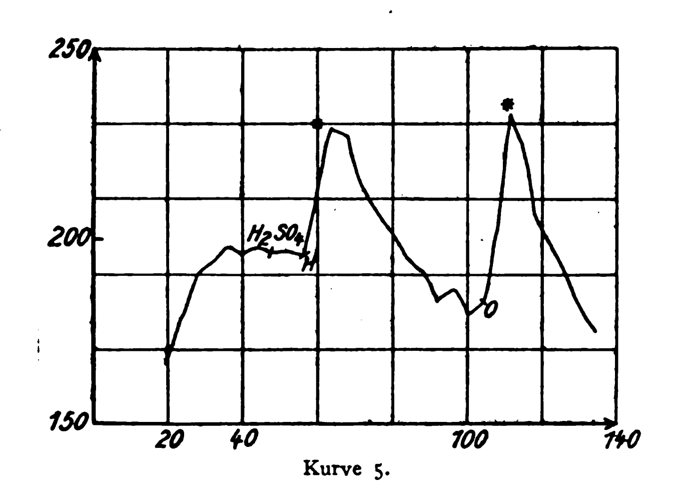
Nach Scivessy[5]) und Kimura[6]) ändert sich die Elektrizitätsleitfähigkeit in den Metallen mit dem Gehalt an Gasen, welche von dem betreffenden Metall okkludiert sind. Durch Okklusion von Wasserstoff wird der Widerstand eines Palladium- oder Eisendrahtes vergrößert, desgleichen der Widerstand von Platin und Silber durch Okklusion von Sauerstoff. Besteht nun irgend ein Zusammenhang zwischen der von mir beobachteten Erscheinung und der metallischen Leitfähigkeit für Elektrizität, so muß bei Gold, dessen Widerstand nach Scivessy durch Gase sich nicht ändert, die Erscheinung anders

verlaufen als bei Platin, Palladium, Eisen und Silber. Um dies zu prüfen, habe ich ein Goldblech, dessen Oberfläche durch Abschmirgeln und schwaches Glühen in der Bunsenflamme gereinigt worden war, auf seine lichtelektrische Empfindlichkeit hin untersucht. Das Resultat der Beobachtung geben Tabelle 5 und Kurve 5.

Tabelle 5.

Goldblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
20	166	Luft	80	201	
24	179		84	194	
28	190		88	190	
32	193		92	183	
36	197		96	186	
40	195		100	179	
44	197		104	182	
48	196		108	206	O 2 Amp.
52	196	H_2SO_4	111	232	
56	195		114	225	Unterbrechung der Gas-entwicklung
60	209	H 1,4 Amp.	118	205	
64	229		122	198	
68	227	Unterbrechung der Gas-entwicklung	126	190	
72	213		130	182	
76	207		134	175	



Kurve 5.

Es zeigt also Gold genau dasselbe Verhalten wie die übrigen Metalle. Sobald Wasserstoff oder Sauerstoff an der Unterseite elektrolytisch entwickelt wird, steigt der lichtelektrische Effekt an, um nach der Unterbrechung der Elektrolyse wieder abzufallen.

Ebenso verhielt sich ein Silberblech, das in der gleichen Weise untersucht wurde. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die durch die Entwicklung von Gasen bewirkte Änderung des elektrischen Leitvermögens ohne Einfluß ist auf die durch dasselbe Agens hervorgerufene Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit.

§ 6. Nachweis, daß die Erscheinung nicht verursacht wird von einem durch das Metallblech hindurchziehenden Gasstrom.

Von Bichat und Blondlot[7]) sind die folgenden Versuche beschrieben worden:

Eine aus Messingblech und Drahtnetz bestehende Zelle ergab „bei Belichtung mit einer Bogenlampe mit Aluminiumseele 3 bis 4 Volt Potentialerhöhung. Wurde ein Luftstrom, der aus einem auf acht Atmosphären befindlichen Reservoir kam, gegen die Messingplatte gerichtet, so stieg das erregte Potential bis gegen 30 Volt an, während ohne Belichtung der Luftstrom keine Wirkung ausübte. Um auszuschließen, daß von vornherein negative Ladungen infolge der Kontaktpotentiale auf der Platte säßen, gelangten Versuche zur Ausführung, bei welchen das Netz durch ein Element 2 Volt negatives Potential erhielt, so daß sich eine positive, sicher keine negative Ladung auf der beim Versuchsanfang geerdeten Messingplatte befand. Bei Belichtung allein entwickelte sich dann infolge des reflektierten Lichtes auf der Platte eine negative Ladung, sobald aber der Luftstrom dazutrat, wechselte die Elektrometerablenkung ihre Richtung, und es stellte sich eine sehr starke positive Ladung ein.

Aus diesen Versuchen folgt, daß bei der lichtelektrischen Entladung der Luftstrom das elektrische Feld ersetzen kann, daß die Rolle des letzteren also darin besteht, auf lichtelektrischem Wege an der Platte frei gemachte negative Elektrizität fortzuführen".)[8]

Diese Beobachtungsresultate wurden durch Hallwachs[9]) und Elster und Geitel[10]) bestätigt.

Auf Grund dieser Versuche bildete ich mir die folgende Vorstellung: Das durch das Metall hindurchdringende Gas reißt die Elektronen, die durch die Wirkung des Lichtes frei geworden sind, mit sich und führt sie zu der Sonde. Während bei den Versuchen von Bichat und Blondlot ein starker Wind hierzu nötig war, weil die Beobachtungen bei Atmosphärendruck vorgenommen wurden,

genügen im Vakuum schon geringe Mengen von Gas, um dieselbe Erscheinung hervorzurufen. Ist diese Hypothese richtig, so muß sich genau dieselbe Wirkung, wie mit elektrolytisch entwickelten Gasen, auch erzielen lassen, wenn man durch größere Poren in dem belichteten Metall gewöhnliche Luft oder andere Gase hindurchpreßt. Um dies zu untersuchen, habe ich den folgenden Apparat benutzt, den Figur 1 darstellt:

Ein dünnes Platinblech *P*, das infolge häufiger Benutzung an einigen Stellen kleine Öffnungen aufwies, wurde stark gehämmert, damit die Löcher sich noch möglichst verengerten. Es wurde dann

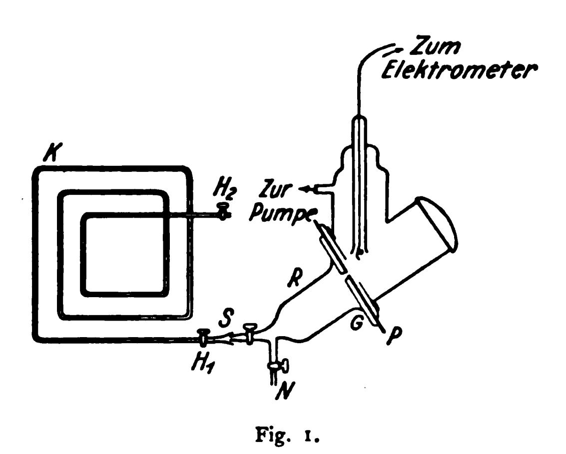


Fig. 1.

durch Abschmirgeln und Ausglühen von den anhaftenden Verunreinigungen befreit und in die Photozelle eingesetzt, so daß eins der noch mit bloßem Auge wahrzunehmenden Löcher der Belichtungsstelle angehörte. Eine fest aufgekittete Glimmerplatte *G*, welche eine kleine Durchbohrung an derselben Stelle besaß, wo sich das Loch im Platin befand, bedeckte die Unterseite des Metallbleches. Daran schloß sich, mit Siegellack luftdicht angebracht, ein an einem Ende erweitertes Glasrohr *R*, das in einen Schliff *S* auslief. An diesen war ein zweites Rohr angesetzt, das zu einer Kapillaren *K* von 1,45 m Länge und 0,35 mm innerem Durchmesser führte. Die Kapillare war spiralförmig umgebogen und an ihren beiden Enden durch die Hähne H_1 und H_2 abschließbar; sie hatte den Zweck, den Zufluß des Gases zu verlangsamen bzw. zu regeln. Ein Ansatzrohr *N* war mit einer Geryk-Ölpumpe verbunden, die zur Herstellung eines Vorvakuums dienen sollte.

Zu Beginn des Versuches wurde die Molekularpumpe in Gang gesetzt. Dadurch wurde zunächst die Luft an der Oberseite des Bleches aus der Zelle entfernt, allmählich aber auch die noch nach Betätigung der Gerykpumpe in dem Glasrohr R zurückgebliebene Luft, die durch die Öffnung des Bleches langsam an die Oberseite strömte. Die Kapillare blieb von H_1 bis H_2 mit Luft gefüllt; beide Hähne waren geschlossen. Die Ablesung der lichtelektrischen Empfindlichkeit begann erst, nachdem die Molekularpumpe schon längere Zeit in Betrieb war. Als der lichtelektrische Effekt ziemlich konstant geworden war, wurde der Hahn H_1 geöffnet, so daß die in der Kapillaren enthaltene Luft allmählich an das Blech herankam und durch das Loch an die Oberseite strömte, um dann durch die Molekularpumpe entfernt zu werden. Die fest anschließende Glimmerplatte verhütete eine Durchbiegung des Bleches beim Hineinleiten der Luft in R und damit eine Annäherung zwischen Sonde und Blech. Strömte nun die Luft ein, so war, falls das Loch klein genug war, ein Anstieg des lichtelektrischen Effektes nicht zu bemerken. War dagegen die Öffnung im Metall zu groß, oder waren mehrere Löcher vorhanden, so trat infolge der Druckzunahme in der Zelle ein Abfall der Empfindlichkeit ein.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor: Gase, welche durch das Metall hindurchdiffundieren, sind nicht imstande, Elektronen in nennenswerter Menge mitzureißen. Es erklärt sich dies leicht, da die Menge des durch das Blech hindurchdiffundierenden Gases sicher äußerst gering ist. Eine solche Vermutung wird dadurch bestätigt, daß der an dem Mc Leod gemessene Druck unabhängig davon war, ob die Elektrolyse an der Unterseite des Metalls im Gange war oder nicht.

(Schluß folgt.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

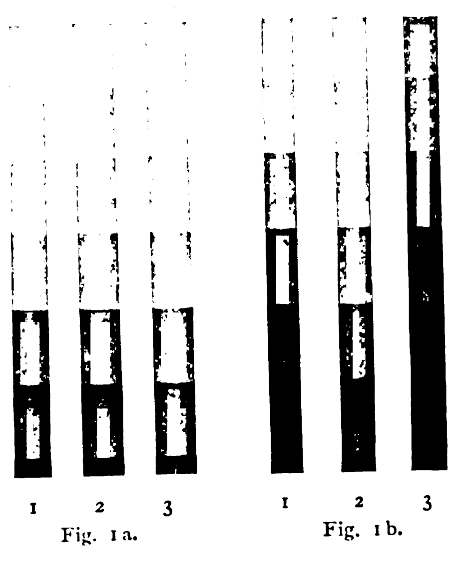


Fig. 1a. Fig. 1b.

Figur 1a.

Die 3 Streifen („Ridax“-Spezial glänzend Gaslicht-Papier) waren identische Abzüge einer Normal-Stufenexpositionsplatte mit den relativen Expositionszeiten 1, 2, 4, 8, 16, 32. Alle drei Streifen abgeschwächt und zwar:

1. in 3% KCN-Lösung (50 ccm) $2^1/_2$ Min.
2. In derselben Lösung mit Zusatz von 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200 H_2O) 1 Min.
3. In derselben Lösung wie 2. aber (unmittelbar) nach Zusatz einer der Jodmenge äquivalenten Thiosulfatmenge. Dauer $2^1/_2$ Min.

Die Abschwächung ist in allen 3 Streifen schön subtraktiv (vgl. den Kontrollstreifen 3 von Fig. 1b). KCN und J wirken beide substraktiv und verstärken sich. Thiosulfat macht das J unwirksam.

Figur 1b.

Drei identische („Ridax“-Spezial glänzend) Abzüge einer Normal-Stufenexpositionsplatte (wie bei Fig. 1a). Es wurde abgeschwächt:

1. in 3% KCN-Lösung (50 ccm) $1^1/_2$ Minute.
2. In derselben Lösung nach Zusatz eines Übermaßes von Thiosulfat (50 ccm einer Lösung 1 : 4 Wasser) $3^1/_2$ Min.
3. Nicht abgeschwächter Kontrollstreifen.

Man sieht deutlich, daß die Abschwächung in streng substraktiver Weise die schwachen Töne stark angegriffen hat, während sich die Schwächung des Schwärzen kaum bemerkbar macht. Das Thiosulfat hemmt den Cyanabschwächer nicht. Die Verlangsamung kommt von der Verdünnung.

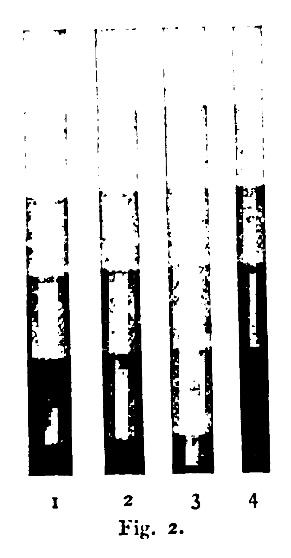


Fig. 2.

Figur 2.

Von den 4 gleichen („Ridax“-Spezial glänzend) Abzügen einer Expositionsstufenplatte wurde

1. Abgeschwächt in schwachem Jod (— Jodkali)abschwächer.
2. Abgeschwächt in konz. Kalialaunlösung mit schwachem $KMnO_4$-Zusatz (Lösung ganz schwach rot).
3. In Kupferchloridabschwächer, 50 ccm Wasser + etwa 3 ccm zerstoßenes NaCl + soviel $CuSO_4$-Lösung, daß die Grünfärbung nach blau hin ging. Vereinfachter Spillerscher Abschwächer.
4. Unabgeschwächter Kontrollstreifen.

Die Jodabschwächung (1) greift die schwachen Töne an, das $KMnO_4$ schwächt alle Töne proportional und gleichmäßig ab (2). Der Kupferchloridabschwächer greift die tiefen Töne stärker an.

S. Becher u. M. Winterstein.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

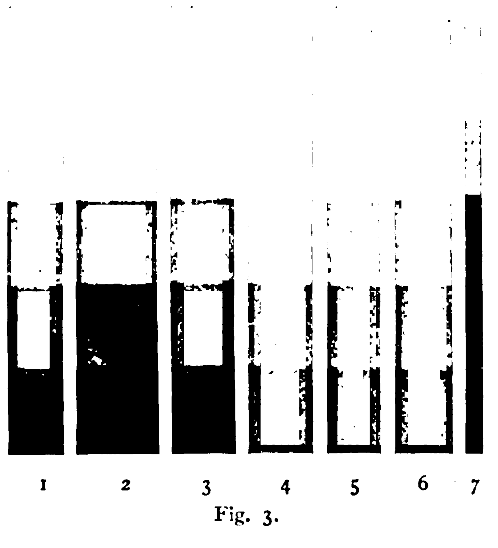


Fig. 3.

Figur 3.

Aus einer Expositionsstufenplatte wurden 11 Streifen geschnitten und zu vergleichenden Abschwächungsversuchen benutzt. 7 sind hier wiedergegeben.

1. wurde abgeschwächt in 100 ccm Wasser + 2 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Die schwachen Töne 1 und 2 völlig beseitigt, die Schwärzen trotzdem gut erhalten. Subtraktive Abschwächung.
2. Abgeschwächt in 50 ccm 25% Fixiersalzlösung + 4 ccm 10% Lösung von Ferricyankalium. Stufe 2 schwach erhalten, Abschwächungscharakter deutlich subtraktiv wie bei 1.
3. u. 4. Abgeschwächt in 100 ccm 15% Alaunlösung + 1 ccm konz. Permanganatlösung (1 : 16 Wasser). Die Abschwächung ist ungefähr proportional: bei schwacher Wirkung (3) sind Lichter und Schatten geschont, bei längererEinwirkung (4) beide stark geschwächt.
5. Abgeschwächt in konz. NaCl-Lösung + wenig $CuSO_4$ (leichte Blaufärbung). Obwohl Stufe 1 erhalten ist, zeigt Stufe 5 erhebliche Abschwächung. Abschwächungscharakter: „Entkräftigung", vgl. damit 3 und 4.
6. Abgeschwächt in 4%iger Ammoniumpersulfatlösung (mit H_2SO_4 angesäuert). Starke Schwächung der dunklen Stufen 4 und 5 bei fast völliger Schonung von 1 und 2. Entkräftigung noch ausgesprochener als bei 5: „superproportionale" Abschwächung.
7. Unabgeschwächter Kontrollstreifen.

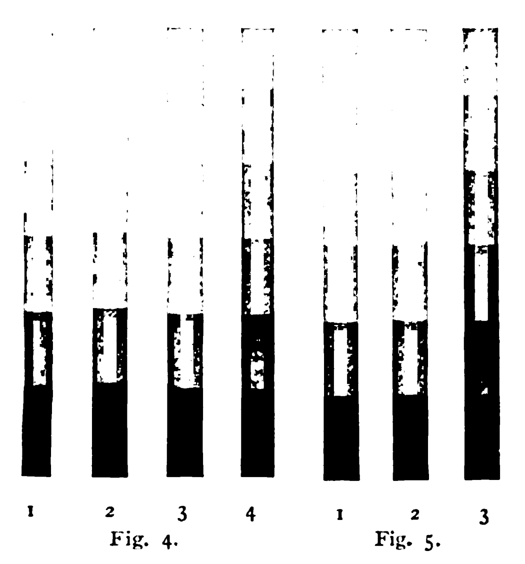


Fig. 4. Fig. 5.

Figur 4.

Von 4 identischen Stufenstreifen (wie bei Fig. 1a) wurden abgeschwächt:

1. In 200 ccm Wasser + 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer 1½ Min. Nur Stufe 1 ist ganz fortgenommen.
2. In 80 ccm Wasser + 2 g KCN + ½ cm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer etwa ¼ Min. Die Abschwächung hat Stufe 1—3 fast völlig entfernt.
3. In 50 ccm 25% Na-Thiosulfat + 1 ccm 10% Ferricyankali. Dauer etwa 1½ Min. Stufe 1—3 fast völlig entfernt, 4 stark angegriffen.
4. Nicht abgeschwächter Kontrollstreifen.

Bei Streifen 1 (Jodabschwächer) tritt der subtraktive Charakter der Abschwächung, die fast nur Stufe 1 entfernte, am klarsten hervor, auch der Jodcyan- und der Blutlaugenabschwächer schwächen jedoch ausgesprochen subtraktiv ab, nur hat sich die Abschwächung auf die Mitteltöne ausgedehnt, was im vorliegenden Falle im wesentlichen auf Nachwirkung beruhte.

Figur 5.

Drei identische Stufenstreifen (wie Fig. 1a).

1. Abgeschwächt in 200 ccm Wasser + 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200).
2. Abgeschwächt in 140 ccm Wasser + 2 g KCN + ½ ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). (Wirkung sehr schnell.)
3. Nicht abgeschwächte Kontrolle.

Der Versuch zeigt, daß der subtraktive Charakter der Abschwächung durch Jod und durch Jodcyan ungefähr gleich ist.

S. Becher u. M. Winterstein.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

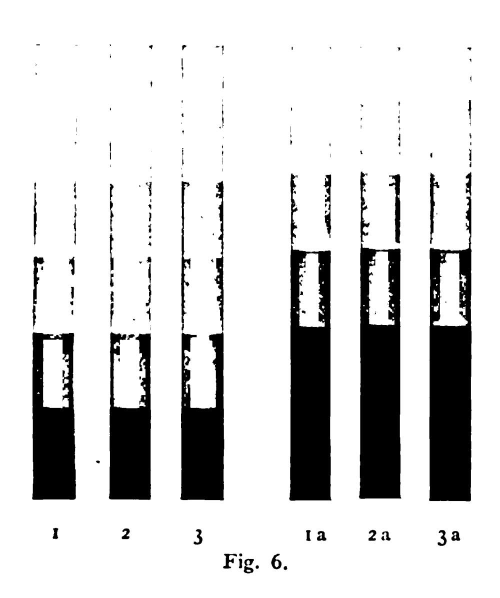


Fig. 6.

Figur 6.

Je drei gleiche Abzugstreifen („Ridax-Spezial“ „glänzend“, bezw. „glatt matt‘), wurden abgeschwächt in:

1 u. 1 a. 200 ccm H_2O + 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer (1) $2^1/_2$ Min. bezw. (1 a) $1^1/_2$ Min.

2 u. 2 a. 200 ccm H_2O + 2 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer 2, bezw. 1 Min.

3 u 3 a. 200 ccm H_2O + 4 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer 1, bezw. $^1/_2$ Min.

Die konz. Lösung greift die Tiefen des Bildes nicht schwächer, sondern eher stärker an als die verdünnte Lösung.

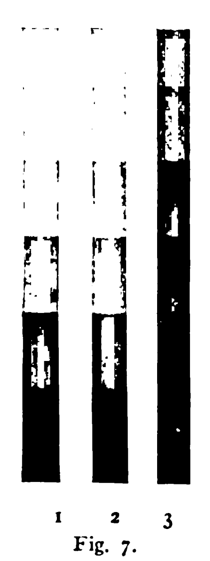


Fig. 7.

Figur 7.

Von den drei identischen Expositionsstufenstreifen (wie bei Fig. 1 a) wurde:

1. Abgeschwächt in 50 ccm 4% Thiocarbamidlösung + 1 ccm Jodtinktur (1 g J auf 100 ccm 95% Alkohol).
2. Abgeschwächt in 50 ccm 3% KCN-Lösung + 50 ccm 25% Thiosulfat (das die Abschwächung nicht beeinflußt).
3. Nicht abgeschwächter Kontrollstreifen.

Man erkennt, daß Jod-Thiocarbamid und KCN ungefähr gleich subtraktiv abschwächen. Bei 1 ist die Abschwächung am oberflächlichsten, doch wirkt auch der KCN-Abschwächer meist nicht weniger ausgesprochen subtraktiv. Der Unterschied in unserem Falle beruht wesentlich darauf, daß die Abschwächung in 2 etwas später unterbrochen wurde, bezw. nachwirkte.

S. Becher u. M. Winterstein.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1917. Heft 3 u. 4.

Beiträge zur Theorie und Praxis der Farbenstereoskopie.

Von

H. Lehmann †.[1])

(Mitteilungen aus den Ernemann-Werken, A.-G., Dresden).

(Mit 11 Fig. im Text).

Das stereoskopische Sammelbild kommt bekanntlich dadurch zustande, daß jedem Auge nur das zugehörige stereoskopische Teilbild sichtbar gemacht wird. Diesen Vorgang bezeichnet man mit M. von Rohr[2]) als stereoskopische Strahlenbegrenzung.

Seit der Entdeckung der Stereoskopie durch Ch. Wheatstone im Jahre 1833 sind sehr verschiedene Methoden der Strahlenbegrenzung angewandt worden. Es leuchtet ein, daß hierzu nicht nur die dioptrischen und katoptrischen Verfahren, also Linsen oder Prismen oder Spiegel oder Kombinationen derselben, verwendbar sind, sondern auch alle derartigen physikalischen Erscheinungen, mit denen man zwei Lichtstrahlen absonden kann, die hinsichtlich der Sichtbarkeit einander ausschließen, von denen also jeder nur auf das ihm zugehörige Auge einwirkt. Zu diesem Zweck geeignet ist also die Beugung, die Interferenz, die spektrale Zerlegung, die Polarisation, die Absorption usw. In vorliegender Abhandlung soll die Methode der Absorption durch Lichtfilter einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden, da sich gerade diese Methode auch für die stereoskopische Projektion als besonders geeignet erwiesen hat. Man bezeichnet das stereoskopische Verfahren der Strahlenbegrenzung durch Licht- oder Farbenfilter kurz als Farbenstereoskopie. Zunächst soll im Folgenden auf die geschichtliche Entwicklung der Farbenstereoskopie eingegangen werden.

Geschichtliches.

Bei der Farbenstereoskopie werden die beiden Teilbilder in Farben dargestellt, die einander ausschließen, und die Erzeugung des stereoskopischen Sammelbildes geschieht durch Betrachtung

[1]) Der hochverdiente Verfasser ist am 22. IX. nach längeren Leiden verstorben. Die angewandte Optik hat in ihm einen ihrer erfolgreichsten Vertreter verloren. K. S.

[2]) M. von Rohr, „Die binokularen Instrumente", Berlin 1907, 196.



mittels einer Brille, welche Gläser in denselben verschiedenen Farben aufweist. Als derartige Farbenfilter sind verwendet worden gelbe und blaue, oder rote und blaue, oder rote und grüne Gläser. Das Zustandekommen des Sammelbildes wird unterstützt durch die physiologische Erscheinung, daß im allgemeinen bei Benutzung einer derartig verschieden gefärbten Brille die Mischfarbe gesehen wird, welche entsteht, wenn man z. B. additiv die beiden verschieden gefärbten Lichtstrahlen auf dem Projektionsschirm mischt, oder subjektiv mittels des Farbenkreisels. Diese Farbenmischversuche gehen schon bis auf das Jahr 1772 zurück, in dem zuerst Janin de Combe Blanche[1]) Versuche über binokulare Farbenmischung angestellt hat. Später sind von anderen diese Versuche wiederholt und ergänzt worden, aber die Resultate waren vielfach widersprechend, bis der deutsche Physiker, H. W. Dove[2]) im Jahre 1841 einwandfrei nachwies; daß tatsächlich unter geeigneten Bedingungen eine Mischfarbe gesehen wird. So fand Dove als Bedingung dafür, daß die Entstehung der Mischfarbe aus zwei verschiedenen, den Einzelaugen im Stereoskop dargebotenen Farben davon abhängt, „daß die Elongation der Schwingungen beider Farben nahe gleich oder nicht zu verschieden ist.“ Dann gelang es ihm, die äußersten Enden eines durch ein Flintprisma entworfenen Spektrums so durch geeignete optische Instrumente miteinander zu vereinigen, daß das Ergebnis eine Purpurfarbe wurde. Offenbar meint Dove mit der gleichen Elongation der Schwingungen der Farben deren gleiche Helligkeit. Diese Frage ist für die später zu gebende Theorie von besonderer Wichtigkeit.

Das Zustandekommen der binokularen Mischfarbe scheint aber nicht nur von den Versuchsanordnungen und Bedingungen, sondern vielfach auch von individuellen Eigenschaften des Beobachters abzuhängen. So ist z. B. H. v. Helmholtz[3]) die binokulare Farbenmischung in keiner Weise gelungen. Er verwandte für seine Versuche sowohl gesättigte Farben als auch weniger gesättigte, z. B. die Spektralfarben oder Polarisationsfarben. Letztere sind ja streng komplementär. Immer sah v. Helmholtz hierbei keine Mischfarbe

[1]) L. A. von Arnim, „Beobachtungen und scheinbare Verdoppelungen der Gegenstände für das Auge“. Gilb. Ann. 1793, **3**, 249.

[2]) H. W. Dove, „Über die Kombination der Eindrücke beider Ohren und beider Augen zu einem Eindruck“. Berl. Ber. 1841, 251. — H. W. Dove, „Über das Binokularsehen prismatischer Farben und eine neue stereoskopische Methode“. Pogg. Ann. 1850, **80**, 446.

[3]) H. v. Helmholtz, Handbuch der physiolgischen Optik, 3. Aufl. 1910, 3. Bd., S. 410—417.

bezw. kein Weiß, sondern ihm erschienen die Farben getrennt, und er konnte immer angeben, ohne ein Auge zu schließen, welche Farben da sind. Dabei hatte er dauernd die Empfindung des Farben- wechselns oder -Wettstreites, d. h. die einfachen Farben wechselten sich immer periodisch im Bewußtsein ab.

In einem Zusatz der 3. Auflage des Handbuches der physiologischen Optik von v. Helmholtz behauptet einer der Mitherausgeber, J. v. Kries[1]), daß auf Grund seiner und anderer Versuche die Möglichkeit der binokularen Farbenmischung ganz im allgemeinen unbedingt anerkannt werden muß, obwohl man sie nur unter ganz besonderen Umständen erzielen könne. Er benutzte nämlich bei der Untersuchung der binokularen Farbenmischung als farbige Betrachtungsobjekte gleiche Münzen oder auch gleiche Briefmarken, die verschiedene Farben aufweisen, und betrachtet je 2 solcher gleicher, aber verschiedenfarbiger Objekte stereoskopisch. Auf diese Weise gelingt es mit Leichtigkeit, die binokulare Mischfarbe zu erzielen.

Hier hat die Forschung über die binokulare Farbenmischung bereits stark der Farbenstereoskopie vorgearbeitet, denn dieser Versuch von J. v. Kries besagt, daß man anstelle der Münzen und Briefmarken natürlich auch stereoskopische Photographien setzen kann, die mit bestimmten Farben angefärbt sind.

Eine Theorie seiner Versuche ist von J. v. Kries übrigens nicht gegeben worden. Eine Erklärung dieses wichtigen Ergebnisses ist wohl am besten dadurch gegeben, daß man die psychologische Einteilung der Farbenerscheinungen berücksichtigt. Nach Katz[2]) muß man Oberflächenfarben und Flächenfarben annehmen (aber nicht im physikalischen Sinne gesprochen). Die Oberflächenfarben erscheinen uns auf den Flächen der betrachteten Körper der Außenwelt, sie sind bestimmt lokalisiert, während die Flächenfarben das ganze Gesichtsfeld gleichmäßig erfüllen und nicht bestimmt lokalisiert sind. Flächenfarben haben wir z. B. bei Betrachtung einer gleichmäßig gefärbten ebenen Fläche, ohne jede Konturen und jedes Muster, oder bei Hindurchsehen durch ein gefärbtes Glas nach der gleichmäßig beleuchteten Himmelsfläche und dergleichen. Es geht hieraus hervor, daß nach den Untersuchungen von J. v. Kries die binokulare Farbenmischung bei der Wahrnehmung von Oberflächenfarben am deutlichsten und sichersten zustandekommt.

[1]) H. v. Helmholtz, l. c.

[2]) Aug. Messer. Psychologie, Stuttgart und Berlin 1914, S. 79.



Diese Untersuchungen über binokulare Farbenmischung nun bilden die Grundlage für eine Anzahl Methoden der Farbenstereoskopie. Zunächst ist hier zu erwähnen die Methode von W. Rollmann[1]), der die stereoskopischen Zeichnungen mit blauer und gelber Kreide auf weißem Grunde entwarf, derart, daß die Zeichnungen sich teilweise decken, mit Ausnahme der infolge der Parallaxe verschiedenen Teile. Diese Zeichnungen wurden dann mit einer Brille mit einem roten und einem blauen Glas betrachtet, wodurch das stereoskopische Sammelbild erzielt wurde. Das Resultat war ein Körper mit schwarzen Konturen auf einem Hintergrund, dessen Farben durch die Janinsche Mischfarbe der beiden Absorptionsgläser gegeben war. Durch Vertauschung der Gläser in der Brille wurde die bekannte Umwandelung des Reliefs hervorgebracht.

Das im Jahre 1858 von J. Ch. D'Almeida veröffentlichte stereoskopische Verfahren diente hauptsächlich für stereoskopische Projektionsvorführung[2].) Er benutzte verschieden gefärbte Halbbilder, an denen die Lichter in den Farben der Brillengläser erscheinen, die je vor ein Auge des Beobachters gehalten werden. Die Schatten kommen dadurch zustande, daß der Untergrund überhaupt kein Licht erhält.

Es ist dies also gerade eine Durchlässigkeitsmethode im Gegensatz zur Absorptionsmethode W. Rollmanns und grundverschieden von dieser. — Es ist wiederholt behauptet worden[3]), daß die resultierende Helligkeit der beiden Methoden zugunsten der Rollmannschen ausfiele, das ist aber ein Irrtum, wie einfache Überlegung zeigt.

Das Verfahren nach W. Rollmann ist später verschiedentlich aufgegriffen worden, z. B. von Ducos Duhauron[4]), der im Jahre 1891 ein französisches Patent auf ein stereoskopisches Druckverfahren nahm. Es hatte die Herstellung von solchen Stereogrammen zum Ziel, daß sie zur Hervorrufung des Raumbildes nur eines geringen Instrumentes bedurften. Das Verfahren bestand darin, daß die beiden Bilder in zwei verschiedenen Farben auf weißes Papier gedruckt

[1]) W. Rollmann, „Zwei neue stereoskopische Methoden". Pogg. Ann. 1853, **90**, 186.

[2]) J. Ch. D'Almeida, Nouvel appareil stéréoscopique. Comptes-Rendues 1858. **47**, 61.

[3]) Z. B. von F. Paul Liesegang, Handbuch der praktischen Kinematographie, 3. Auflage, Düsseldorf 1912, S. 431. Auch von R. Neuhauss, Lehrbuch der Projektion, Halle 1901, S. 98.

[4]) Ducos Duhauron, Estempes, photographies et tableaux stéréoscopiques produisant leur effet en plein jour san l'aide du stéréoscope. Französ. Patent Nr. 216465.

und durch eine Brille mit Gläsern entgegengesetzter Farben betrachtet werden. Derartige stereoskopische Drucke hat man mit dem Namen Anaglyphen bezeichnet. Solche Anaglyphen sind eine zeitlang auch in Deutschland in den 90er Jahren sehr gebräuchlich gewesen.

M. Petzold[1]) verbesserte das Anaglyphenverfahren und verwandte es für stereoskopische Projektion, indem er die Teilbilder auf photographischen Wege in den komplementären Farben (wobei das eine seitenvertauscht sein muß) nach dem Chromgelatineverfahren herstellte und Schicht gegen Schicht aufeinanderlegte. Es genügte nunmehr zur Projektion eine einzige Laterne.

Eine weitere Vervollkommnung der Anaglyphen gelang Dr. E. König[2]) von den Höchster Farbwerken, der mit Hilfe des von ihm erfundenen Pinatypieverfahrens die farbigen Teilbilder auf einer einzigen Gelatineschicht erzeugen konnte, während M. Petzold noch zwei solcher Schichten benötigte. Auch waren die Farben von Dr. E. König besonders sorgfältig ausgewählt, es waren rote und grüne Farbstoffe, die (wahrscheinlich mit dem Farbenkreisel geprüft) einander verhältnismäßig gut komplementär waren.

Wenn auch die beiden letzten Verfahren die Verwendung nur einer Projektionslaterne gestatten, so sind sie doch für die allgemeine Verwendung reichlich umständlich, denn es sind eine Anzahl Zwischendiapositive und sogenannte Chromgelatinedruckplatten herzustellen, was bei dem rein optischen Verfahren D'Almeidas alles fortfällt. Hier hat man von dem Stereonegativ nur ein einziges Projektionsdiapositiv herzustellen, ja man braucht dasselbe gar nicht einmal zu zerschneiden (wenn man geeignete Projektionslaternen dazu verwendet, vergleiche den letzten Abschnitt dieser Abhandlung), da ja das Vertauschen der Teilbilder für das Auge durch Umwechseln der Projektionsfilter oder Umdrehen der Brille geschehen kann. Es wird in der vorliegenden Abhandlung nur von diesem Verfahren die Rede sein.

Sehr eingehend hat sich E. Hering[3]) mit der stereoskopischen Projektion beschäftigt. Auch er kommt zu dem Resultat, daß die

---

[1]) M. Petzold, Photographische Rundschau 1897, Heft 3 und 1900, Heft 7.

[2]) Dr. E. König, Die Farbenphotographie. Union-Verlag Berlin, 3. Auflage, oder: Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., Die Pinatypie, 8. Auflage (D. R. P. Nr. 176693), Die Herstellung von Anaglyphen mittels der Pinatypie, S. 42,

[3]) Ewald Hering, Über die Herstellung stereoskopischer Wandbilder mittels des Projektionsapparates. Pflügers Arch. für die gesamte Physiologie, Band 87, S. 229 ff., 1901.



Projektionsmethode nach D'Almeida die praktischere, namentlich für Lehrzwecke, ist.

Seine Resultate sind für die Technik der Farbenstereoskopie von Interesse, wenn man auch nicht jedem seiner Ergebnisse voll zustimmen kann. So meint er z. B., daß die Forderung, daß das eine farbige Glas das vom anderen durchlassene Licht vollständig unsichtbar machen soll, praktisch nicht erfüllbar sei, da sonst die Gläser zu dick und zu dunkel sein müßten. Diese Forderung läßt sich aber heute streng erfüllen, freilich nicht mit gefärbten Glasflüssen.

Man kann mit ihm nicht darin übereinstimmen, daß der Rest des anderen Teilbildes bei dem Zustandekommen des stereoskopischen Effektes wesentlich störe, ich habe im Gegenteil die Störung immer sehr unangenehm empfunden, namentlich bei den neuen, sehr hellen Zweifarbenfiltern, falls die Absorptionsgrenzen nicht richtig gewählt waren.

Dagegen kann man seiner Beobachtung bezüglich des Wettstreites der Farben wohl zustimmen: „Der Wettstreit der Farben macht sich an dem stereoskopischen Bild durchaus nicht störend bemerkbar, die meisten bemerken ihn überhaupt nicht. Jedes Auge adaptiert sich sehr bald für die bezügliche Farbe, wodurch der Wettstreit, falls er sich anfangs zeigte, wieder beseitigt wird."

Schließlich ist noch ein interessanter Versuch O. Wieners[1]) zu erwähnen, der zwar nicht zu praktischen Resultaten bisher geführt hat, der aber mit der untengegebenen Theorie in gewisser Beziehung steht. Wiener geht von der Forderung aus, daß die stereoskopische Projektion auch naturfarbige Stereoskopbilder zu betrachten gestatte, was mit den bisher beschriebenen bekannten Methoden nicht möglich ist. Es kann an dieser Stelle nicht der Gedankengang Wieners eingehend beschrieben werden, nur soviel möge bemerkt werden, daß er die beiden Teilfarben aus sog. „Weiß höherer Ordnung" bestehen läßt und zwar sollen sich die beiden Weiß spektral einander ausschließen. Wiener erzeugte dieses Weiß höherer Ordnung mittels zweier gleicher Gipsblättchen dadurch, daß die Nikols für beide Augen den Winkel von 90° bilden. Er erwähnt auch noch eine andere Möglichkeit, derartige komplementäre Weiß zu erzeugen, nämlich mittels geeigneter Gitter- oder Schlitz-

[1]) Otto Wiener, Über die Möglichkeit einer stereoskopischen Projektion ohne Ablenkungsprismen mit weißen Teilbildern. Pflügers Arch. für die gesamte Physiologie, Band 136, S. 564, 1910.



blenden, die man in der Brennebene eines Spektralapparates anbringt, und deren Kanten dem Spalt parallel laufen. Das gesamte übrigbleibende Spektrum wird hierbei durch Prismen und Linsen wieder vereinigt. Wiener sagt jedoch selbst, daß die Umständlichkeit dieser Anordnungen mit der Wichtigkeit ihres Zweckes in keinem günstigen Verhältnis stehen dürfte.

Theoretisches.

Die im folgenden gegebene Theorie der Komplementärfilter gilt sowohl für die Absorptionsmethode W. Rollmanns, als auch für die Durchlässigkeitsmethode J. Ch. D'Almeidas (vgl. S. 52). Während anfangs nur mit vorhandenen farbigen Gläsern gearbeitet wurde, hat man später auch mittels organischer Farbstoffe angefärbte transparente Schichten, wie z. B. Gelatine usw. verwendet, wohl auch Flüssigkeitsfilter. Über die Richtlinien der Auswahl der farbigen Scheiben ist nicht viel bekannt geworden, man wählte ungefähr komplementäre Farben, die einander spektral ausschlossen. Später haben Dove (vgl. S. 50) und andere noch die Bedingung hinzugefügt, daß die beiden gewählten Farben außerdem noch für beide Augen möglichst gleich hell sein sollen. Im Vorliegenden sollen nur die Bedingungen formuliert werden, unter denen derartige Komplementärfilter die günstigsten Resultate ergeben.

Zunächst hat man einen sehr wichtigen Punkt bisher nicht berücksichtigt, nämlich die Frage nach dem größten Nutzeffekt einer Komplementärfilterkombination. In den meisten Fällen nämlich lassen die bisher angewandten Filter nur ein verhältnismäßig schmales Gebiet des Spektrums hindurch, es tritt also ein unnötiger Lichtverlust bei ihnen auf. Demnach lautet die erste Bedingung für die stereoskopischen Komplementärfilter:

1. Die Durchlässigkeit beider Filter soll sich zu dem Gesamtspektrum ergänzen. (Dementsprechend ergänzt sich die Absorption beider Filter zu einer totalen, d. h. beide Filter aufeinandergelegt ergeben Dunkelheit für das Auge).

Nächst der Bedingung nach dem größten Nutzeffekt kommt die Frage nach der gleichen Helligkeit beider Filter in Betracht. Dementsprechend lautet die zweite Bedingung:

2. Die Helligkeit des durchgelassenen Lichts der beiden Komplementärfilter soll für beide Augen gleich sein.

Wie oben bereits erwähnt, ist diese Forderung schon früher z. B. von Dove gestellt worden, aber ein Verfahren zur Realisierung der

Bedingung ist nicht bekannt geworden. Erst die Vereinigung der beiden Bedingungen 1 und 2 ergibt das richtige und brauchbare eindeutige Filterpaar. Auf die physiologischen Eigenschaften eines solchen Filterpaares soll in dem übernächsten Abschnitt eingegangen werden.

Die Aufgabe läuft darauf hinaus, die Stelle bezw. die Wellenlänge zu ermitteln, bei welcher das Spektrum in zwei gleichhelle Teile zerlegt wird.

Die Aufgabe kann sowohl experimentell als auch rechnerisch gelöst werden. In der vorliegenden Abhandlung soll das letztere Verfahren angewandt werden. Immerhin würde eine experimentelle Nachprüfung, die übrigens sehr schwierig sein wird, von Wert sein. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß das Resultat von der benutzten Lichtquelle abhängig ist, d. h. von der Temperatur derselben. Ferner ist es ausreichend für das praktische Ergebnis, daß man sich auf die Untersuchung der schwarzen Temperatur beschränkt.

Man kann nun nach dem Vorgang von Liebenthal[1]), sowie von Marcello Pirani und Hildegard Miething[2]) aus der Strahlungsenergie und der Augenempfindlichkeit die Wirksamkeitskurve für die verschiedenen Lichtquellen berechnen und braucht sodann nur die wirksame Fläche zu halbieren, z. B. mittels eines Planimeters.

Die auf das Auge auftreffende Strahlungsenergie von der Wellenlänge λ eines schwarzen Körpers ist nach Wien-Planck:

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T}} - 1\right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Hierin bedeutet

T = die absolute Temperatur des schwarzen Körpers.

$c = 3{,}5 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{Watt}{ccm^2 \cdot sec.}$

$c_2 = 1{,}44.$

Ist bei derselben Wellenlänge die Augenempfindlichkeit A_λ so ist die Helligkeit bestimmt durch das Produkt

$$h_T = c \cdot E_\lambda \cdot A_\lambda,$$

worin c ein Proportionalitätsfaktor ist, der sich auf das Einheitsmaß der Helligkeit bezieht.

[1]) Liebenthal, Praktische Photometrie, Braunschweig 1907, S. 69.

[2]) Marcello Pirani und Hildegard Miething, Strahlungsenergie, Temperatur und Helligkeit des schwarzen Körpers. Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellsch. 17, 219, 1915.

Demnach ist die Helligkeit eines Körpers in dem Wellenlängenbereich von $\lambda = 400\ \mu\mu$ bis $\lambda = 700\ \mu\mu$:

$$H_T = c \cdot \int_{\lambda\,400}^{\lambda\,700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Wir betrachten aber bei der Stereoskopie nicht die Lichtquelle, sondern die beleuchteten Bilder oder den beleuchteten Projektionsschirm. Es ist also noch ein von der Wellenlänge abhängiger Reflexionsfaktor R_λ einzufügen. Demnach lautet für das vorliegende Problem der Ausdruck für die Helligkeit des Bildes:

$$H_T = c \cdot \int_{\lambda\,400}^{\lambda\,700} E_\lambda \cdot R_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Da man es hier in der Hauptsache mit schwarz-weiß zu tun hat, so kann man den Faktor R_λ konstant setzen und der Ausdruck für die Helligkeit nimmt wieder die Form 2 an, wobei c natürlich einen anderen Wert annimmt.

Es möge das Problem verallgemeinert werden, indem das Spektrum in $2\,n$ Teile zerlegt wird. Die unbekannten Absorptionsgrenzen mögen mit x_1, x_2 usw. bezeichnet werden. Dann lautet die Bedingung hierfür:

$$c \cdot \int_{\lambda\,400}^{\lambda\,700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = c \cdot \int_{\lambda\,400}^{\lambda_{x_1}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda + c \int_{\lambda_{x_1}}^{\lambda_{x_2}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda + \ldots + c \int_{\lambda_{x_{2n-1}}}^{\lambda_{x_{2n}} = 700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad (4)$$

Hierin bedeutet n die Reihe der natürlichen Zahlen:

$$n = 1, 2, 3, \ldots\ldots$$

Als weitere der obigen Bedingung 2 entsprechende Beziehung bezüglich der gleichen Helligkeit der einzelnen Spektralabschnitte gilt:

$$c \cdot \int_{\lambda\,400}^{\lambda_{x_1}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = c \cdot \int_{\lambda_{x_1}}^{\lambda_{x_2}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = \ldots . c \cdot \int_{\lambda_{x_{2n-1}}}^{\lambda_{x_{2n}} = 700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = \frac{c}{2\,n} \cdot \int_{\lambda\,400}^{\lambda\,700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \ldots (5)$$

Der Fall $n = 1$ soll zuletzt betrachtet werden.

Die übrigen Fälle für $n = 2, 3$ usw. sind so aufzufassen, daß jede Hälfte des Spektrums wieder in gleiche Teile unterteilt wird.

Die Gruppierung der einzelnen, durch geeignete Absorptionsfilter herausgeschnittene Spektrahlbezirke geschieht dann derart,

daß immer die mit ungeraden bezw. geraden Zahlen bezeichneten Abschnitte zusammengenommen ein Filter bilden, wie z. B. aus Fig. 1 zu ersehen ist, worin die Abschnitte 1, 3, 5 das eine Filter bilden und die Abschnitte 2, 4, 6 das andere. Praktisch wird natürlich der Anzahl der verwendbaren Filter durch die nicht genügend scharf verlaufende Absorptionsgrenze der Farbstoffe ein Ziel gesetzt. Aber schon bei einer Dreiteilung jeder Spektralhäfte dürfte die von O. Wiener (vgl. S. 54) gestellte Forderung nach dem „Weiß höherer

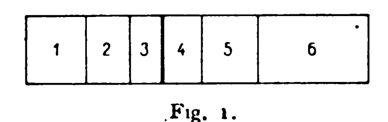


Fig. 1.

Ordnung" erfüllt werden, wie vorläufige Versuche gezeigt haben. Die Einzelfilter werden hierbei nach Art der bekannten Farbenraster für die Farbenphotographie aus einzelnen Rasterelementen zusammengesetzt, von denen jedes den entsprechenden Spektralbezirk durchläßt, wie es in Fig. 2 dargestellt ist. Hier entsprechen die Rasterelemente für das linke Auge den Spektralabschnitten 1, 3, 5 in Fig. 1 und für das rechte Auge den Abschnitten 2, 4, 6. Ob die Rasterelemente regelmäßig oder unregelmäßig verteilt sind, spielt

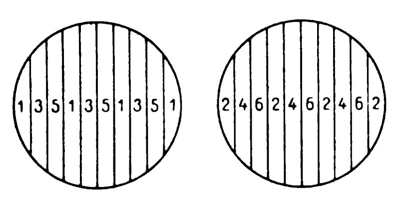


Fig. 2.

theoretisch keine Rolle. Bei zu großer Feinheit der Elemente tritt natürlich Beugung ein und das Bild ist völlig verschleiert, da sich die Spektra der einzelnen Lichtpunkte übereinanderlagern. Sind die Elemente zu grob, dann treten bei der Betrachtung durch eine solche Brille größere Farbenflecke auf, da die Teilung des Lichtstrahles ja nicht an der richtigen Stelle des Augensystems erfolgt. Man umgeht die Schwierigkeit der Auswahl der richtigen Rastergröße dadurch, daß man die beiden, das komplementäre Weiß enthaltenden Rasterfilter vor den Objektiven eines Doppelfernrohrs anbringt. Hierbei werden die Rasterebenen in der Augenpupille

abgebildet, wobei das Raster ein ziemlich grobes sein kann. Es leuchtet ein, daß mit einem derartigen Komplementärfilter auch farbige Stereoskopien in der richtigen Weise betrachtet werden können. Das ganze Verfahren ist ein erheblich einfacheres, als wie das von O. Wiener (vgl. S. 54) vorgeschlagene mittels Polarisationsfarben.

O. Wiener führt aus[1]), daß es genüge, wenn jedes Weiß aus mindestens zwei Farben bestehe, wenn man sich auf die Forderung beschränkt, daß die Teilbilder weiß sein sollen. Wenn aber auch die Möglichkeit der Wiedergabe von Farben gefordert würde, so müßte jedes Weiß aus mindestens drei Farben bestehen. Wie nun meine Versuche zeigten, läßt sich eine Farbenwiedergabe in ausreichender Weise auch sogar schon für die einfachen Komplementärfilter (also für den Fall $n = 1$) erzielen. Es soll später noch hierauf zurückgekommen werden.

Setzt man nun $n = 1$, so vereinfachen sich die obigen Bedingungsgleichungen 4 und 5 folgendermaßen:

$$c \cdot \int_{\lambda_{400}}^{\lambda_{700}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = c \cdot \int_{\lambda_{400}}^{\lambda_x} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda + c \int_{\lambda_x}^{\lambda_{700}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad . \quad . \quad (4\,a)$$

$$c \cdot \int_{\lambda_{400}}^{\lambda_x} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = c \cdot \int_{\lambda_x}^{\lambda_{700}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = \frac{c}{2} \cdot \int_{\lambda_{400}}^{\lambda_{700}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad . \quad . \quad (5\,a)$$

Die Unbekannte wird hier durch einen Grenzwert gebildet, analytisch lassen sich aber die Gleichungen nicht lösen, da die Augenempfindlichkeit A_λ bisher noch nicht als analytischer Ausdruck dargestellt wurde. Es mußte daher für jede in Betracht kommende Lichtquelle die Strahlungsenergie E_λ berechnet und mit der Augenempfindlichkeit A_λ multipliziert werden, um die Wirksamkeitskurve zu erhalten.

In der Fig. 3 ist die von Marcello Pirani und Hildegard Mithieng[2]) benutzte relative Empfindlichkeitskurve dargestellt, welcher die neuesten und sorgfältigsten Messungen von Ives und anderen zugrunde liegen.

[1]) O. Wiener, l. c.

[2]) Marcello Pirani, l. c.

Die Fig. 4, 5 und 6 bezeichnen den Verlauf der Strahlungsenergie im sichtbaren Spektralgebiet, und zwar für die schwarzen Temperaturen 5800°, 4100° und 1690° C. abs. entsprechend der Verwendung von Sonnen-, Bogen- oder Glühlampenlicht (letzteres einer schwach beanspruchten Kohlenfadenlampe). Man sieht hier

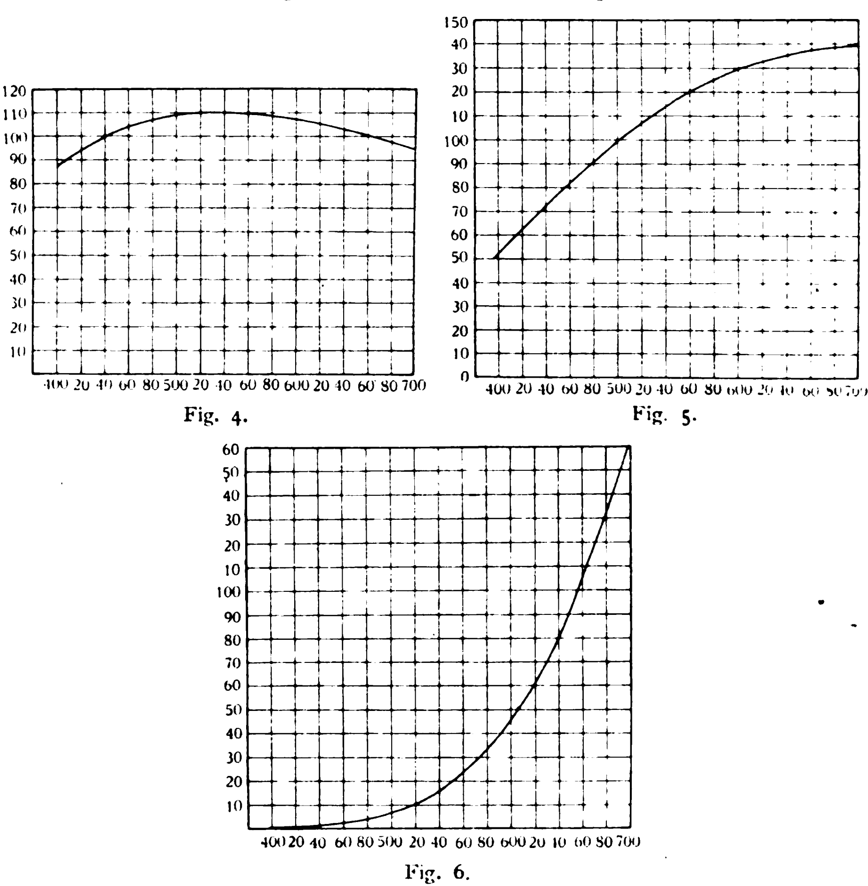


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

sehr deutlich, wie das Energiemaximum mit zunehmender Temperatur immer weiter nach dem blauen Ende des Spektrums rückt.

Die Fig. 7, 8 und 9 zeigen die aus $E_\lambda A_\lambda$ durch Multiplikation berechnete Wirksamkeitskurve, in willkürlichem Maßstab gezeichnet. Man sieht hierin sehr deutlich, in welcher Weise der Verlauf der relativen Augenempfindlichkeit (Fig. 3) beeinflußt wird. Durch die hohen Temperaturen am wenigsten und am meisten durch die tiefen Temperaturen. Es scheint das ein Zeichen für die Anpassung des Auges an die Lichtquellen hoher Temperatur, also das Sonnenlicht, zu sein.

Um nun die Unbekannte zu finden, bei welcher die wirksame Fläche halbiert wird, wurde der Flächeninhalt bei den Figg. 7, 8 und 9 mit Hilfe eines Coradischen Kompensationsplanimeters[1]) bestimmt und der Wert halbiert. Dann wurde zunächst schätzungs-

Fig. 7.

Fig. 9.

Fig. 3.

Fig. 8.

weise die Fläche durch eine Ordinate in zwei Teile geteilt und diese Ordinate durch Interpolation solange verschoben, bis die Messung zwei genau gleiche Hälften ergab. Die erzielte Genauigkeit

[1]) Dieses stellte mir Herr Geheimrat Pattenhausen, Direktor des Geodätischen Inst. der Techn. Hochschule zu Dresden, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung.

betrug hierbei $\pm$ 0,5 $\mu\mu$, eine Genauigkeit, welche für den vorliegenden Zweck bei weitem ausreicht.

Schließlich sind in der Fig. 10 die Mitten der wirksamen Flächen für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen, und zwar für die oben berechneten wirksamen Flächen sowie für eine dazwischenliegende von Marcello Pirani und Hildegard Miething l. c. dargestellte wirksame Fläche für die Temperatur 1940° abs. Es wurde hierbei mit dem Planimeter einfach die in den Abhandlungen reproduzierte Kurve ausgemessen und die Mitte wie oben bestimmt. Die Genannten haben übrigens auch für die Temperatur 1690° die wirksame Fläche in ihrer Abhandlung wiedergegeben. Diese wurde ebenfalls mit dem Planimeter ausgemessen und als Mitte genau derselbe Wert 590 $\mu\mu$ gefunden, wie er aus meinen Rechnungen folgt. Trotz der verschiedenen Maßstäbe hat die Kontrolle also eine vollkommene Übereinstimmung ergeben. Demnach kann unbedenklich der in der Abhandlung in der Reproduktion gemessene Wert für die wirksame Fläche für 1940° benutzt werden.

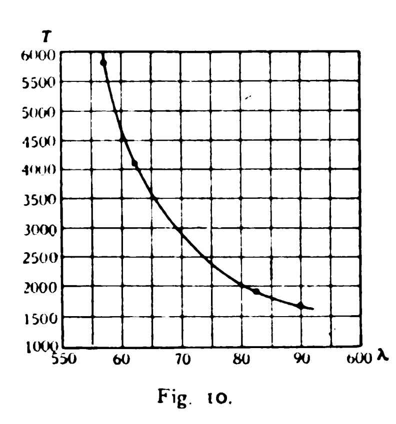


Fig. 10.

Durch die vier Punkte nun:

T	λ
5800°	557,3
4700°	562,3
1940°	582,5
1690°	590

läßt sich eine glatte Kurve ziehen (Fig. 10). Aus dieser kann für jede beliebige Lichtquelle die Mitte der wirksamen Fläche abgelesen werden, falls es sich darum handeln sollte, für stark verschiedene Lichtquellen Komplementärfilter nach obigen Bedingungen herzustellen. Für die höheren Temperaturen, wie Bogenlicht und Sonne, sind die Werte sehr nahe gleich, größere Differenzen treten erst bei sehr roten Lichtquellen auf.

Ausführungsform der Zweifarbenfilter. Zweifarbenfilter, welche die Forderungen der gegebenen Theorie streng erfüllen, lassen sich nur mit Hilfe der spektralen Zerlegung und Wiedervereinigung realisieren. Durch geeignete Abblendung der Spektral-

bezirke erhält man völlig scharf begrenzte und lückenlos aneinanderstoßende spektrale Abschnitte. Das Verfahren ist aber für die Praxis viel zu umständlich und soll deshalb hier nicht behandelt werden.

Weit einfacher und zweckmäßiger ist die Benutzung von Absorptionsfiltern. Wenn hierbei auch die Begrenzung der Spektralabschnitte nicht sehr scharf ist, so lassen sich doch unter den vielen färbenden Stoffen einige finden, welche dem praktischen Bedarf völlig genügen, z. B. kann man, falls man die einfach herzustellenden Flüssigkeitsfilter in planparalellen Trögen herstellen will, sich der wohlbekannten kaltgesättigten Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumbichromat mit Schwefelsäure bedienen. Die Kupfersulfatlösung verwendet man in etwa 15 mm Dicke und die Kaliumbichromatlösung in etwa 10 mm Dicke. Durch Veränderung der Schichtdicke kann man die Filter leicht der entsprechenden Lichtquelle anpassen. Mit Hilfe eines kleinen Spektroskopes lassen sich die Absorptionsgrenzen leicht bestimmen. Will man die Filter für die Projektionsbogenlampe einrichten, so verwendet man als Lichtquelle zur Untersuchung der Filter das Funkenspektrum des Zinnes, welches bei 563 $\mu\mu$ eine starke grüngelbe Linie aufweist. Legt man nun beide Filter aufeinander, so muß diese Linie wenigstens nahezu verschwinden.

Nach der Theorie müssen sich die beiden Farben völlig ausschließen, d. h. die Filter müssen, aufeinandergelegt, kein Licht mehr durchlassen. Diese Forderung braucht aber für die praktische Verwendung nicht streng erfüllt zu werden. Ein gelbliches oder rötliches dunkles Grau wirkt durchaus nicht mehr störend.

Die Farben der neuen Komplementärfilter sind nun nicht mehr beliebig rot und grün, wie sie namentlich im letzten Jahrzehnt gebräuchlich waren, sondern sie zeigen ein helles Rot und ein sehr helles Blau, welche beide auf die Augen mit gleicher Helligkeit einwirken.

Die beschriebenen Flüssigkeitsfilter lassen sich z. B. als Projektionsfilter bei dem später zu beschreibenden Apparat mit Leichtigkeit verwenden. Für Betrachtungsbrillen dagegen sind sie etwas umständlich, namentlich wenn es sich darum handelt, eine größere Anzahl derselben im Auditorium zu verteilen. Für diesen Zweck wählt man dann lieber Trockenfilter, die aus mit geeigneten Anilinfarbstoffen angefärbten Gelatinefolien zwischen Glasplatten bestehen. Unter den vielen tausenden organischen Farbstoffen lassen sich eine ganze Reihe ausfindig machen, welche für den vorliegenden Zweck recht gute Dienste tun, ja man findet sogar leicht solche Farbstoffe,

welche oben erwähnte Flüssigkeitsfilter erheblich übertreffen, namentlich was die Schärfe ihrer Absorptionsgrenzen betrifft[1]).

Die physiologische Wirkung der neuen komplementären Zweifarbenfilter. Die nach obiger Theorie hergestellten Zweifarbenfilter lassen sich mit Erfolg natürlich nur für normale Augen anwenden. Leider sind gerade in bezug auf Farbenwahrnehmung die Unterschiede aber außerordentlich groß und man kann annehmen, daß unter hundert Personen etwa der dritte Teil irgendeinen Grad der Farbenblindheit besitzt. Es gibt viele Übergangsstufen, z. B. auch derart, daß nur das eine Auge abweichend vom anderen die Farben wahrnimmt. So habe ich z. B. vor etwa 15 Jahren, als ich mich mit der Farbenphotographie zu beschäftigen begann, bei Beurteilung ganz feiner Farbennuancen davon überzeugen müssen, daß mein linkes Auge diese Nuancen eine Spur blauer sieht als das rechte. Freilich tritt diese Tatsache bei der Betrachtung einer Landschaft oder von körperlichen Gegenständen überhaupt nicht in die Erscheinung. Derartige geringe Mängel werden vermutlich sehr häufig auftreten, für die Beurteilung der Zweifarbenfilter bezw. der aus ihnen entstehenden binokularen Mischfarben sind sie aber nach meinen Erfahrungen zweifellos von Bedeutung. Denn die hier beschriebenen Zweifarbenfilter stellen bezüglich des Farbgleichgewichts einen für beide Augen sehr labilen Zustand dar. Es soll weiß empfunden werden und dieses schlägt natürlich bei Farbenstörungen des Auges leicht nach der einen oder anderen Seite um, so daß es nicht mehr weiß erscheint. Aber das hat an sich für den praktischen Erfolg des stereoskopischen Sehens keine wesentliche Bedeutung, da ja die einzelnen Farben wenig gesättigt sind. Auch die Rot- oder Grünblinden werden bei Anwendung der Komplementärfilter kaum eine Störung haben, d. h. sie werden ebenso den stereoskopischen Effekt wahrnehmen. Das wirklich normale Auge dagegen sieht mit einem der Theorie möglichst entsprechenden Komplementärfilter weiße Gegenstände auch rein weiß und ein Wettstreit der Farben tritt nach meiner Beobachtung überhaupt nicht oder wenigstens nach kurzer Zeit nicht mehr ein.

Was die Helligkeit der durch das Komplementärfilter wahrgenommenen Objekte betrifft, so ist diese ganz erheblich größer als wie bei der Benutzung von z. B. der bisherigen Rotgrünfilter. Wenn

[1]) Derartige komplementäre Zweifarbenfilter werden in einiger Zeit von den Ernemann-Werken, A.-G., Dresden geliefert werden können. (D. R. P. angemeldet.)

man darnach fragt, wieviel Licht die neue Stereobrille verschluckt, so ist die Antwort vom physikalischen Standpunkt aus sehr einfach. Das korrekte Komplementärfilter wird wenig mehr als die Hälfte des auffallenden Lichtes zurückhalten. Aber physiologisch ist die Beantwortung der Frage nicht so einfach, denn in der Tat macht es den Eindruck, als ob eine solche Stereobrille beim Hindurchsehen weniger als die Hälfte des Lichts absorbiert. Jedem Augenarzt ist eine Erscheinung bekannt, die man mit dem Ausdruck „konsensuelle Reaktion" bezeichnet. Letztere besteht darin, daß man das eine Auge plötzlich abblendet und das Verhalten der Pupille des anderen Auges beobachtet. Im normalen Falle erweitert sich diese plötzlich. Diese Erscheinung ist schon sehr lange bekannt[1]).

Wenn sich aber die Pupille eines optischen Systems erweitert, so dringt mehr Licht in dasselbe ein, demnach wird bei Abdecken des einen Auges die Helligkeitsempfindung automatisch nahezu konstant erhalten. Wie man sich leicht überzeugen kann, tritt die Reaktion ein, wenn man vor das eine Auge, während das andere geschlossen ist, ein Farbfilter bringt. Dann erweitert sich automatisch die Pupille und der Organismus hat das Bestreben, die Helligkeit möglichst wieder auf den status quo zurückzuführen. Will man also die Helligkeit beurteilen, unter der die Objekte bei der Betrachtung durch die neue Stereobrille erscheinen, so müßte man die eben beschriebene Erscheinung der konsensuellen Reaktion mit in Rechnung ziehen. Hierüber sind aber meines Wissens noch keine Messungen vorhanden.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist mit den neuen Zweifarbenfiltern auch die Stereoskopie in natürlichen Farben möglich, d. h. man kann anstatt gewöhnlicher Schwarz-weiß-Diapositive auch farbige Photographien, die nach einem der neuen Farbenrasterverfahren hergestellt sind, stereoskopisch betrachten, bezw. projizieren. Es ist bei Verwendung der neuen Filter ja die ganze Farbenskala von rot bis violett in der Gesichtswahrnehmung vorhanden, wenn auch nur für jedes Auge eine Hälfte des Spektrums. Von dieser Tatsache kann man sich leicht überzeugen, wenn man mittels einer neuen Zweifarbenbrille die Gegenstände betrachtet: sie erscheinen alle in

[1]) Charles Wheatstone, Beiträge zur Physiologie der Gesichtswahrnehmung. 1838. Übersetzung von M. v. Rohr in „Ostwalds Klassiker" Nr. 168, S. 18, Anmerkung: „Sobald wir in einen Spiegel blicken, können wir feststellen, daß sich die Augenpupille erweitert, wenn wir ein Auge schließen" (aus Lord Bacons Werke, Sylva Sylvarum, art. Vision).



natürlichen Farben, und Störungen in der Farbenwahrnehmung sind nicht zu bemerken. Dasselbe ist der Fall, wenn man eine gewöhnliche farbige Photographie mit einer solchen Brille betrachtet, und das Gleiche gilt, wenn man eine solche Photographie mit der Projektionsbogenlampe projiziert. Merkwürdigerweise tritt auch keine Störung auf, wenn man farbige Stereoaufnahmen nach dem Verfahren der Zweifarbenstereoskopie projiziert. Man sollte meinen, daß hier die sogenannte Erscheinung des „Glanzes“ störend wirken würde, man hat aber im Gegenteil einen durchaus einheitlichen Eindruck des plastischen Bildes. Diese Tatsache wird wohl auf dieselbe Weise zu erklären sein, wie die, daß man z. B. bei der Stereoskopie, und auch schon beim bloßen binokularen Sehen die Verdoppelungen im Sehfeld von auf nicht korrespondierenden Netzhautstellen fallenden Objektpunkten nicht wahrnimmt. — Damit dürfte auch das Problem der Projektionsstereoskopie in natürlichen Farben in einfachster Weise gelöst sein.

Der Stereoprojektionsapparat. Das Bestreben, die Projektionsstereoskopie nach Möglichkeit zu vereinfachen, hat mich zur Konstruktion eines einfachen Zusatzteiles geführt, der mit Leichtigkeit an den meisten Projektionslaternen angebracht werden kann.

Um stereoskopische Bilder für die Betrachtung fertig zu machen, war es bisher nur möglich, das Stereonegativ entweder zu zerschneiden oder in einem besonders komplizierten Schieberahmen zu kopieren, damit die Vertauschung der Rechtslinksbilder vollzogen werden kann. Diese verhältnismäßig umständliche Arbeit ist für den Stereoprojektionsapparat durchaus nicht nötig, man kann vielmehr das Stereonegativ mit den beiden unvertauschten Teilbildern wie ein gewöhnliches Diapositiv auf eine Diapositivplatte kopieren. Die Vertauschung läßt sich ja dann in einfachster Weise durch die richtige Strahlenbegrenzung erreichen, indem man das dem Teilbild und Brillenglas entsprechende Filter vor das Projektionsobjektiv setzt.

In der Fig. 11 ist das Schema eines solchen Apparates angegeben. Von der Projektionsbogenlampe *a* gelangt das Licht auf die üblichen Kondensorlinsen *b* und *c*, zwischen denen eine Wasserkammer *d* angeordnet sein kann. Unmittelbar hinter der zweiten Kondensorlinse *c* befinden sich zwei keilförmige Glasplatten *g*, die mit ihrem Keilwinkel in der Mitte des Kondensors gegeneinanderstoßen. Der Winkel dieser Keilplatten ist so berechnet, daß jede das auf ihn fallende Lichtbündel durch das ihm zugeordnete Objektiv *e*

schickt. Die Objektive *e* sind mittels einer Rechtslinksschraube um einen kleinen Betrag verschiebbar, um die Mittelpunkte der Stereoteilbilder dem entsprechenden Schirmabstand anzupassen, oder auch um kleine Differenzen in der Objektiventfernung des Aufnahmeapparates auszugleichen. Unmittelbar hinter den Keilplatten befindet sich der übliche Bilderschieber mit dem Stereodiapositiv *f*. Die Keilplatte und das Doppelobjektiv können leicht gegen die gewöhnliche Einrichtung des Projektionsapparates ausgewechselt werden[1]). Der Apparat ist zunächst für Stereoaufnahmen vom Format 9×12

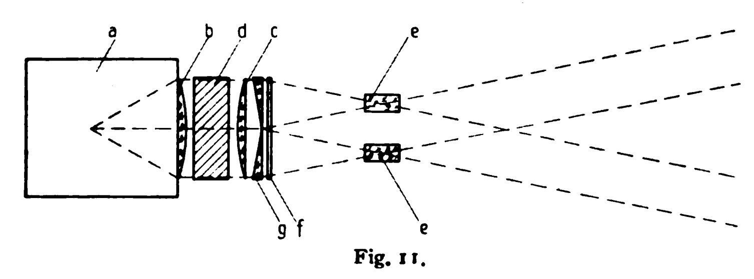


Fig. 11.

gedacht, er ist aber auch mit Leichtigkeit für größere Formate ausführbar. Dazu gehören natürlich Kondensorlinsen von größerem Durchmesser.

Hinter die Objektive *e* werden dann die Projektionstereofilter geschaltet.

Diese Anordnung hat gegenüber der bisher öfters gebräuchlichen, der Doppellampe, nicht nur den Vorteil der Einfachheit, sondern auch den der gleichen Helligkeit beider Teilbilder, ohne daß das Gesamtbild dunkler ist als wie bei Benutzung zweier Lampen. Denn hier werden die beiden Teilbilder auch übereinander projiziert und zwar mit gleicher Helligkeit, denn jeder Ausschnitt an der Kondensorlinse *c* hat gleiche Beleuchtungsstärke. Bei der neuen Anordnung ist also das Stereobild zunächst doppelt so hell, als wie das mit dem einfachen Apparat und einem Objektiv projizierte Bild, z. B. vom Format 9×12, gleiche Vergrößerung vorausgesetzt. Nun wird aber rein physikalisch-optisch die Helligkeit durch die Farbenfilter auf die Hälfte herabgedrückt, so daß man zunächst immer noch dieselbe Helligkeit hat, als wie die eines gewöhnlichen Diapositives, mit einem Objektiv projiziert. Dazu kommt aber noch die Erwägung betreffend der konsensuellen Reaktion, welche die Empfindung der Helligkeit noch etwas weiter vergrößert.

[1]) Derartige Projektionsapparate werden in einiger Zeit von den Ernemann-Werken, A.-G., Dresden, geliefert werden können (D. R. P. angemeldet).

In der Tat lassen sich mit einem derartigen Apparat unter Zuhilfenahme der neuen Filter außerordentlich helle stereoskopische Projektionen erzielen und man kann wohl sagen, daß der Eindruck derartiger Projektionsbilder in einem Auditorium außerordentlich schöner und natürlicher ist, als wie in einem bloßen Betrachtungsapparat, bei dem man von dem Eindruck des Papiers und des Glases bei der Betrachtung nicht loskommt. Wenn man nun noch die Regeln der Perspektive nicht all zu sehr verletzt, so hat man durch eine derartige Projektion in der Tat den Eindruck außerordentlich großer Natürlichkeit, denn bei der Projektion fällt der störende Einfluß der Akkommodation längst nicht so sehr in die Wagschale wie bei dem Betrachtungsapparat.

Leider ist die Stereoskopie in den letzten Jahrzehnten bei der Allgemeinheit außerordentlich wenig in Anwendung gekommen. Sollten meine Zeilen dazu beitragen, die Verbreitung der Stereoskopie, einer der schönsten und nützlichsten optischen Täuschungen, mehr zu fördern, so möge der Zweck dieser Arbeit erfüllt sein.

(Eingegangen am 25. Juni 1917.)

Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle.

Von
Maria Ernst.

(Schluß.)

§ 7. Aufstellung einer neuen Hypothese über die durch elektrolytisch entwickelten Gase hervorgerufene Zunahme des lichtelektrischen Effektes.

Hr. Prof. G. C. Schmidt wies mich hin auf folgende neue Hypothese: Die Gase, welche in das Metall eindringen, werden dort von dem Metall gelöst und befinden sich in einem anderen Zustand, als die an der Oberfläche adsorbierten Gase. Diese Vorstellung möchte ich zunächst etwas schärfer fassen. Das gelöste Gasmolekül ist allseitig von Metallatomen umgeben; die Kraftlinien, welche von den letzteren ausgehen, enden auf der Oberfläche des Gasmoleküls und bedecken sie mehr oder weniger. Bei den adsorbierten Gasen dagegen verlaufen nur einige wenige Kraftlinien von den Gas-

molekülen zu dem Metall; die meisten gehen zu benachbarten Gasmolekülen. Die Figuren 2 und 3, in denen *G* die Gasmoleküle, *M* die Metallteilchen bedeuten, stellen diese Anschauung dar. Fällt nun das Licht auf das Metall, so wird es bei der Absorption das Molekül des letzteren erschüttern, und diese Erschütterung wird sich auf das mit dem Metallmolekül innig verbundene Gasteilchen übertragen. Ist die Erschütterung stark genug, so wird ein Elektron abgeschleudert werden. Nun kann man hierbei zwei Fälle unterscheiden: 1. Das Elektron haftet mit geringerer Kraft an dem

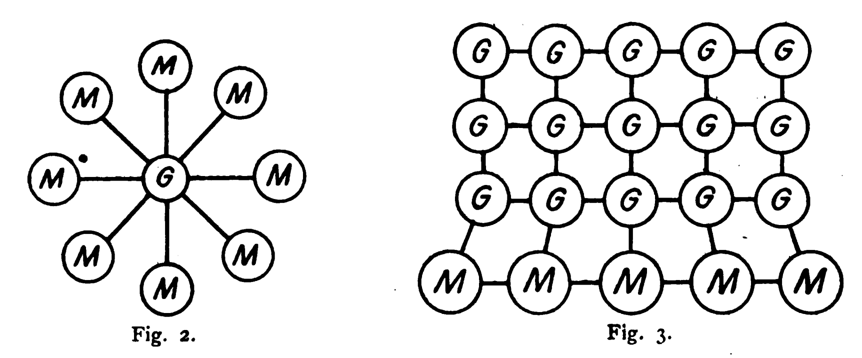


Fig. 2. Fig. 3.

Metall, als am Gas, und 2. das Elektron ist weniger fest mit dem Gasatom verbunden als mit dem Metallatom. Im ersten Fall wird es vom Metall ausgehen und im zweiten von dem Gasteilchen.*) Da nun alle Beobachtungen zeigen, daß der lichtelektrische Effekt bei Platin, Palladium, Eisen, Gold und Silber mit Zunahme der Gasbeladung ansteigt, so schließe ich, daß die lichtelektrischen Elektronen ausschließlich oder wenigstens zum größten Teil von den gelösten Gasatomen bzw. Gasmolekülen herstammen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den adsorbierten Gasen. Hier wird die durch das Licht hervorgerufene Erschütterung des Metalls sich auf sehr viele Gasmoleküle übertragen; letztere werden infolgedessen nur sehr wenig gelockert und sind daher nicht imstande, Elektronen abzuschleudern. Indem sie Elektronen abfangen, setzen sie im Gegenteil den lichtelektrischen Effekt herab.

Aus dieser Hypothese läßt sich eine Reihe von Folgerungen ziehen. Zunächst ergibt sich aus der Annahme, daß das Elektron

*) Auf die noch nicht völlig geklärte Frage, ob ganz gasfreie Metalle einen lichtelektrischen Effekt zeigen oder nicht, gehe ich nicht ein.

aus dem Gase stammt, daß bei allen Metallen, welche Gase lösen, unabhängig von ihrer stofflichen Natur eine Erhöhung des lichtelektrischen Effektes durch die okkludierten Gase hervorgerufen werden muß. Dies wird durch die früher beschriebenen Versuche mit Platin, Palladium, Eisen, Gold und Silber bestätigt.

Weiter folgt, daß mit Zunahme der Menge der gelösten Gase der lichtelektrische Effekt sich steigern muß. Auch dieses Ergebnis steht mit allen Beobachtungsreihen von Frl. Eichler und mir im besten Einklang.

Auf weitere Folgerungen gehe ich in den nächsten Paragraphen ein.

§ 8. Nachweis, daß adsorbierte Gase den lichtelektrischen Effekt nicht erhöhen.

Die eben aufgestellte Hypothese geht von der Grundlage aus, daß das durch das Licht frei gemachte Elektron nur von dem gelösten Gasteilchen abgeschleudert wird und daß die Erschütterungen, die das Licht hervorruft, sich nicht in so starkem Maße auf das adsorbierte Gas übertragen, daß auch letzteres ein Elektron emittieren kann. Hieraus folgt, daß, während gelöste Gase die lichtelektrische Empfindlichkeit erhöhen, adsorbierte Gase indifferent sein oder sie erniedrigen müssen. Bereits Frl. Eichler hat eine mit Platin erhaltene Beobachtungsreihe mitgeteilt (vgl. Tabelle 12 ihrer Arbeit), welche als Bestätigung dieses Satzes dienen kann. Um die Versuche zu erweitern, habe ich, da die Erscheinung unabhängig vom Metall sein muß, ähnliche Versuche mit Palladium angestellt: Nachdem der lichtelektrische Effekt konstant geworden war, wurde Luft an die Oberfläche des belichteten Palladiumbleches gebracht und allmählich wieder fortgepumpt. Bei dem ersten derartigen Versuch wurde das Blech unmittelbar vor der Beobachtung ausgeglüht und seine Oberfläche abgeschmirgelt. Es verhielt sich ebenso, wie das von Frl. Eichler untersuchte Platin. Darauf habe ich mit demselben Palladiumblech die Beobachtungsreihe wiederholt, jedoch ohne es von neuem an der Oberfläche gereinigt zu haben. Es stieg jetzt die lichtelektrische Empfindlichkeit anfangs allmählich an, um endlich konstant zu werden. Wurde nun Luft in die Photozelle eingelassen, so war ein Abfall zu beobachten; während des Auspumpens jedoch ging der lichtelektrische Effekt auf seinen früheren

Wert zurück. Da alle Versuche das gleiche Ergebnis geliefert haben, wie auch die von Frl. Eichler angestellten, so teile ich keine Reihen mit.

Es geht aus ihnen mit Sicherheit hervor, daß, wenn ein Blech konstante lichtelektrische Werte zeigt und man dann Luft an die Oberfläche bringt, der Effekt wegen des größeren Druckes in der Zelle abnimmt. Sobald aber der ursprüngliche Druck wieder erreicht wird, ist der lichtelektrische Effekt derselbe, wie vorher. Adsorbierte Gase vermögen also den lichtelektrischen Effekt nicht zu steigern.

§ 9. Erholung eines mit Gasen beladenen Metalls in der Dunkelheit.

Nach der oben aufgestellten Hypothese soll das Elektron aus dem erschütterten Gasteilchen stammen. Selbstverständlich werden hierbei besonders wirksam sein die an der Oberfläche des Metalls oder in der Nähe derselben liegenden Gasmoleküle, da das Licht nicht tief eindringt. Infolge der Erschütterung ist es aber leicht möglich, daß das Gasmolekül sich aus der Anziehungssphäre des Metalls entfernt; es entweicht, und da hierdurch die Zahl der Gasmoleküle abnimmt, so wird der lichtelektrische Effekt kleiner. Die Verarmung an Gasteilchen wird besonders groß an der Oberfläche sein. Schneiden wir jetzt das Licht ab, so ist zu erwarten, daß aus dem Reservoir im Innern wieder Gas an die Oberfläche tritt, wodurch die lichtelektrische Empfindlichkeit erhöht wird. Nach der Theorie muß diese Erscheinung je nach der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases mehr oder weniger ausgeprägt bei allen Metallen, die Gase lösen, auftreten.

Um dies zu prüfen, habe ich die folgenden Versuche gemacht: Ein Platinblech wurde bis zu dem konstanten Wert des lichtelektrischen Effektes belichtet; darauf wurde aus Schwefelsäure Wasserstoff bzw. Sauerstoff an der Unterseite entwickelt, wodurch die Empfindlichkeit zunahm. Nach Unterbrechung der Elektrolyse ging die Stärke des lichtelektrischen Stromes allmählich herunter, entsprechend der obigen Vorstellung, weil die Menge des gelösten Gases geringer wurde. Jetzt wurde für kurze Zeit verdunkelt. Als darauf die Belichtung wieder einsetzte, zeigte sich, wie die Theorie voraussehen ließ, eine starke Zunahme des lichtelektrischen Effektes.

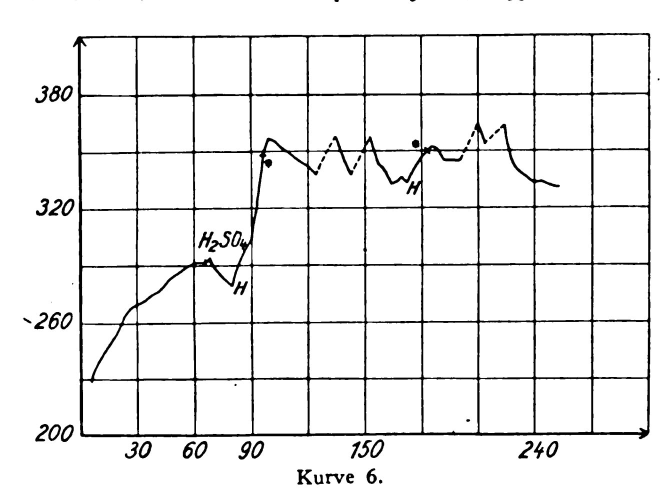
Die Resultate meiner Beobachtungsreihen sind aus den Tabellen und Kurven 6 und 7 ersichtlich.



Tabelle 6.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	A	Bemerkungen	T	A	Bemerkungen
6	229	Luft	120	342	
10	241		124	338	
14	246		135	358	10 Minuten verdunkelt
18	252		138	348	
22	260		142	338	
26	268		153	358	10 Minuten verdunkelt
30	270		156	345	
34	272		160	340	
38	275		164	333	
42	278		167	334	
46	282		170	337	
50	285		173	333	
54	288		176	341	H
58	291		179	345	
62	291		182	350	
66	291		185	353	Unterbrechung der Gasentwicklung
68	294	H_2SO_4	188	351	
72	288		192	345	
76	283		196	345	
80	282		199	345	
83	290	H	210	364	10 Minuten verdunkelt
86	297		213	354	
90	303		224	363	10 Minuten verdunkelt
94	327		228	344	
97	349		232	339	
99	357	Unterbrechung der Gasentwicklung	236	337	
102	356		240	334	
105	353		244	334	
108	350		248	332	
112	347		252	331	
116	344				



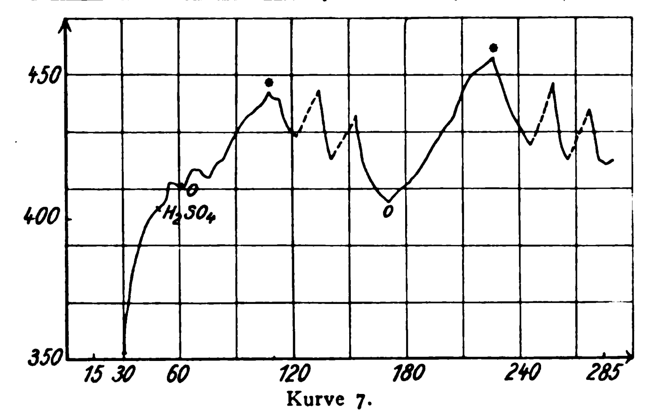
Kurve 6.

In den beigegebenen Kurvenzeichnungen sollen die punktierten Linien den Verlauf der Erscheinung während der Dunkelheit darstellen.

Tabelle 7.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen
30	352	Luft
34	375	
38	388	
42	396	
46	401	
50	403	
52	405	H_2SO_4
55	412	
58	412	
62	411	
65	413	O
68	417	
72	417	
76	414	
79	419	
82	420	
85	424	
88	428	
92	431	
96	435	
100	437	
104	439	
108	444	
111	442	Unterbrechung der Gasentwicklung
114	441	
118	434	
122	429	
134	445	10 Minuten verdunkelt
138	429	
142	420	
154	436	10 Minuten verdunkelt
158	419	
162	412	
166	409	
170	406	
174	408	O
178	411	
182	413	
186	416	
190	419	
194	424	
198	429	
202	432	
206	436	
210	444	
214	449	
218	451	
222	453	
226	456	
230	448	Unterbrechung der Gasentwicklung
234	441	
238	434	
242	430	
246	425	
258	447	10 Minuten verdunkelt
262	424	
266	420	
278	438	10 Minuten verdunkelt
282	420	
286	419	
290	420	



Kurve 7.

Die folgenden Versuche habe ich vorgenommen, um festzustellen, wie schnell die „Erholung“ vonstatten geht. Zu diesem Zweck wurde die lichtelektrische Empfindlichkeit des gasbeladenen Metalls gemessen, nachdem 1 Minute, darauf nacheinander 3, 5 und 10 Minuten lang das Licht abgesperrt gewesen war. Man sieht deutlich aus der Tabelle 8, daß, wie zu erwarten ist, eine gewisse Zeit erforderlich ist, damit das Gas aus dem Innern des Metalls an die Oberfläche diffundiert.

Tabelle 8.

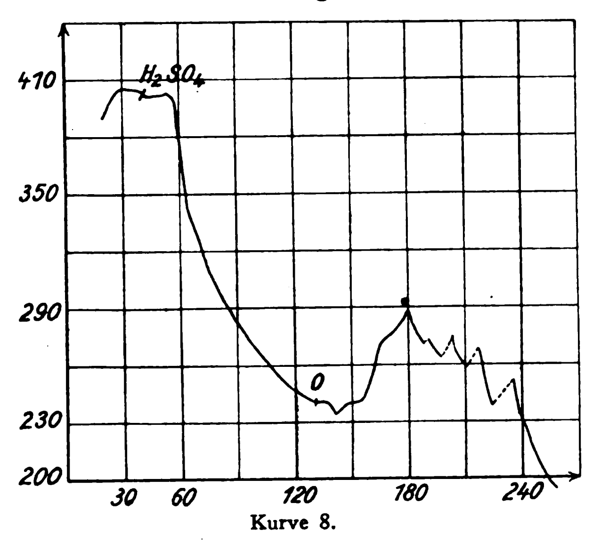
Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen
20	390	Luft
24	399	
28	406	
32	406	
36	405	
40	404	
42	402	H_2SO_4
46	402	
50	402	
52	403	
56	400	
63	356	
66	337	
70	327	
74	313	
78	305	
82	295	
86	288	
90	281	
94	276	
98	270	
102	267	
106	260	
110	256	
114	252	
118	248	
122	245	
126	242	
130	240	
132	241	O
135	241	
138	238	

T	*A*	Bemerkungen
140	234	
144	237	
148	240	
152	240	
156	242	
160	255	
164	267	
168	275	
172	277	
176	280	
180	288	
182	281	Unterbrechung der Gasentwicklung
185	275	
188	271	
191	272	1 Minute verdunkelt
194	269	
198	265	
203	275	3 Minuten verdunkelt
206	265	
210	260	
217	268	5 Minuten verdunkelt
220	250	
224	238	
236	251	10 Minuten verdunkelt
240	229	
244	218	
248	209	
252	199	
256	196	

Versuche mit Wasserstoff ergaben das gleiche Resultat.

Wird während der Elektrolyse das Licht abgesperrt, so setzt sich in der Dunkelheit der Anstieg des lichtelektrischen Effektes



Kurve 8.

in erhöhtem Maße fort, was sich nach der Theorie auch erwarten läßt. Ein Beispiel gibt Tabelle 9.

Tabelle 9.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
64	158	Luft	144	95	
68	121		148	100	
72	115				
76	111		160	117	10 Minuten verdunkelt
80	105		164	119	
84	99		168	118	
88	94		172	120	
92	90		176	117	
96	86				
100	82	H_2SO_4	188	139	10 Minuten verdunkelt
104	79		192	132	
108	79		196	130	
112	77		200	123	
			204	123	
116	76	H	208	122	
120	75		212	119	
124	77		216	118	
128	81		220	119	
132	82		224	119	
136	85		228	129	
140	89		232	133	

Nach der Theorie müssen alle Metalle in gleicher Weise den Erholungseffekt während der Dunkelheit zeigen. Zur Prüfung dienten analoge Versuche, die ich mit Gold- und Eisenblech gemacht habe. Tatsächlich ließ sich hier dieselbe Erscheinung beobachten, wie bei Platin; allerdings war sie weniger stark ausgeprägt. Da diese Beobachtungsreihen nichts Neues ergeben, so teile ich nur eine einzige mit, die ich mit Gold erhalten habe.

Tabelle 10.

Goldblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
20	164	Luft	160	108	
24	166		163	104	
28	182		166	104	
32	181		169	106	
36	181		172	111	
40	180		175	113	
44	177		178	114	
48	175		182	114	
52	170		184	109	Unterbrechung der Gasentwicklung
56	167		187	104	
60	164		195	104	6 Minuten verdunkelt
64	159		198	103	
68	156		201	103	
72	151		204	102	
76	150		208	103	
80	146		211	106	O
84	144		214	108	
88	144	H_2SO_4	217	108	
92	143		220	108	
96	143		223	107	
99	141		226	103	Unterbrechung der Gasentwicklung
101	137		233	105	5 Minuten verdunkelt
104	137		236	101	
108	136		239	101	
112	136		242	101	
114	133		244	101	O
118	131		247	101	
121	124		250	102	
126	121		253	100	
130	121		256	99	
134	121		259	98	
138	118		262	97	
142	118				
146	117				
149	118	O			
152	117				
154	115				
157	111				

Tabelle 10 (Fortsetzung).

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
265	92	Unterbrechung der Gas-entwicklung	302	92	
268	90		830	95	5 Minuten verdunkelt
271	91		311	92	
274	89		314	91	
277	89		317	88	Unterbrechung der Gas-entwicklung
280	93	0	323	89	5 Minuten verdunkelt
284	95		326	85	
287	95		329	85	
290	95				
294	94				
298	93				

§ 10. Schluß.

Die vorstehend mitgeteilten Versuche stützen die Theorie auf das beste. Auch von E. Gehrke und L. Janicki[11]) ist die Annahme gemacht worden, daß die schnellsten aus dem Metall ausgelösten Photoelektronen nicht aus dem Metallatom, sondern aus dem im Metall okkludierten Wasserstoff stammen.

Noch schärfer wird sich die oben dargelegte Theorie prüfen lassen durch Messung des photoelektrischen Aufladepotentials bei Metallen, die weniger oder mehr Gase enthalten. Hierüber sollen neue Versuche angestellt werden.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Bestätigung des von Frl. Eichler gefundenen Satzes: Elektrolytische Wasserstoff- und Sauerstoffentwickelung an der Unterseite eines dünnen Metallbleches steigert die lichtelektrische Empfindlichkeit **auf** der anderen Seite; wird die Elektrolyse unterbrochen, so fällt die Empfindlichkeit wieder ab.

2. Die von mir anfangs erhaltenen Kurven zerfallen, wie bei Frl. Eichler, in drei Teile: a) Die Ermüdungserscheinungen, b) einen kleinen Abfall bei dem Hineingießen des Elektrolyten in den an der Unterseite des Bleches angebrachten Trog, c) starke Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei der Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff auf der dem Licht nicht zugekehrten Seite des Bleches.

3. Es wird nachgewiesen, daß der zweite Teil der Kurve auf einen kleinen Fehler in der Versuchsanordnung zurückzuführen ist; wird dieser beseitigt, so verläuft die Kurve regelmäßig.



4. Die Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch die Gase rührt nicht her von ihrer elektrischen Ladung.

5. Der lichtelektrische Effekt nimmt um so mehr zu, je größer die bei der Gasentwickelung benutzte Stromdichte ist.

6. Der Gaseinfluß zeigt sich in gleicher Weise an Platin-, Gold- und Silberblechen und ist daher unabhängig von der durch die Gase hervorgerufenen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle.

7. Die durch die Gase bewirkte Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit wird nicht dadurch hervorgerufen, daß die Gase durch die Metalle hindurchdringen und dabei die Elektronen mitreißen.

8. Es wird eine neue Theorie dargelegt, nach welcher das Elektron nicht aus dem Metall, sondern aus dem gelösten Gas stammt. Eine Reihe von Folgerungen wird aus der aufgestellten Hypothese gezogen; da diese durch die Erfahrung gut bestätigt werden, so stützen sie die Theorie auf das beste.

9. Adsorbierte Gase vermögen die lichtelektrische Empfindlichkeit nicht zu steigern.

10. Das Licht vermindert die Empfindlichkeit von Metallen, die elektrolytisch mit Gasen beladen sind; sie nimmt von neuem zu, wenn für kurze Zeit verdunkelt wird.

Literatur.

1) H. Eichler, Dissertation Münster 1916 und Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 10 u. 60. 1916.

2) J. S. Townsend, Phil. Mag. **45.** 125. 1898. Proc. Cambr. Phil. Soc. **9.** 244 u. 345. 1897.

3) K. Bädeker, Ber. d. Akad. Leipzig **55.** 198. 1903.

4) W. Wilson, Dissertation, Leipzig 1906 und Ann. d. Phys. **23.** 107. 1907.

5) G. Scivessy, Ann. d. Phys. **23.** 963. 1907.

6) S. Kimura, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **20.** 203. 1893/94.

7) E. Bichat u. R. Blondlot, C. R. **107.** 29. 1888. Beibl. **13.** 38. 1889.

8) W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Handbuch der Radiologie, Bd. IIIb. Leipzig 1916. S. 279.

9) W. Hallwachs, Wied. Ann. **40.** 343. 1890.

10) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38.** 511. 1889.

11) E. Gehrke u. L. Janicki, Ann. d. Phys. **47.** 679. 1915.



Hrn. Prof. Dr. Gerhard C. Schmidt, dem ich die Anregung zu der vorstehenden Arbeit verdanke und unter dessen Leitung ich sie angefertigt habe, möchte ich für sein Interesse sowie für die unermüdliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Münster i. Westf. Physikalisches Institut.

Das Bogenspektrum des Tantals nach J. A.

Von

Hedwig Josewski (Cöln).

Einleitung.

Die ersten Bestimmungen der Wellenlänge von Spektrallinien wurden von Young und Fraunhofer ausgeführt. Fraunhofer legte für die Folgezeit die *D*-Linie als Normale fest. Da aber die Hilfsmittel, die Young und Fraunhofer bei ihren Messungen zur Verfügung standen, noch unzureichend waren, sind ihre Messungen ziemlich unzuverlässig. Mit weit vollkommeneren Hilfsmitteln arbeitete Angström. Seine Resultate waren so glänzend, daß sie lange Zeit die Grundlage für spektrale Untersuchungen bildeten. Indessen war der Maßstab, den Angström benutzt hatte, falsch, was er selbst schon vermutet hatte und von seinem Mitarbeiter Thalén später nachgewiesen wurde.

Ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiete der Spektroskopie wurde durch Rowland erzielt, dem es gelang, Gitter herzustellen, bei welchen bis zu 800 Linien per Millimeter nebeneinander gezogen werden. In anderer Hinsicht hat Rowland die Gitter vervollkommnet, indem er die Teilung nicht auf einer ebenen, sondern auf einer sphärisch gekrümmten Spiegelmetallplatte auf einem Hohlspiegel anbrachte. Infolge der Wirkung des Hohlspiegels wird die Linse vor dem Gitter überflüssig. Mit einem solchen Konkavgitter bestimmte Rowland ein System von Normalen, das teils dem Sonnen-, teils dem Bogenspektrum des Eisens entnommen wurde. Das System beruhte auf der absoluten Wellenlängebestimmung der einen Komponente der gelben Natriumlinie. Durch spätere genauere Messungen nach einer anderen Interferenzmethode stellte es sich heraus, daß in den Rowlandschen Normalen von rot bis ultraviolett Schwankungen vorkommen, die bis zu 0,02 A.-E. nach beiden Seiten gehen. Da nun verschiedene Forscher verschiedene der Rowlandschen Normalen ihren Messungen zugrunde gelegt hatten,

mußten sich größere Differenzen zwischen mehreren Messungen eines Spektrums zeigen. Diese Unterschiede betrugen häufig mehrere Hundertstel einer Angströmeinheit. Zur sicheren Charakterisierung einer gemessenen Spektrallinie müssen aber mindestens die Hundertstel einer Angströmeinheit genau sein. Sollen aber bei der Messung die Hundertstel richtig sein, so müssen die zur Messung benutzten Normalen auf wenige Tausendstel stimmen.

Daher stellte die internationale Vereinigung für Sonnenforschung die Forderung nach einem neuen System von Normalen II. Ordnung, die bis auf wenige Tausendstel A.-E. richtig seien. Sollte diese Forderung erfüllt sein, so waren die Spektrallinien zuerst in bezug auf ihre Unveränderlichkeit zu untersuchen. Versuche, die Pfund am Interferometer ausführte, zeigten, daß sich die gleiche Wellenlänge ergab, ob man das Spektrum im Bogen oder Funken, im Vakuum oder bei Atmosphärendruck, von Salzen oder Metallen erzeugte. Das gleiche bestätigten Versuche von Fabry. Bei dem neuen System sollte von dem wahren Wert der roten Cadmiumlinie ausgegangen werden. An diese, die Normale I. Ordnung, sollen in Abständen von etwa 50 A.-E. einzelne Linien des Eisenbogenspektrums, die Normalen II. Ordnung, angeschlossen werden. Die Bestimmung wurde mittels der Interferenzmethode von Fabry, Buisson, Eversheim und Pfund ausgeführt. Zwischen den Werten der einzelnen Beobachter zeigte sich eine gute Übereinstimmung.

Eine volle Bestätigung der Normalen II. Ordnung ergab sich aus den Messungen mit Plangitter von St. John und Ware, die teils auf dem Mount Wilson, teils in Pasadena gemacht wurden. Sie umfassen die Strecke von λ 6494—5975 und λ 5658—5371. Als wichtigstes Resultat ergab sich die volle Bestätigung der Normalen II. Ordnung und die Beobachtung, daß bei einer Genauigkeit von wenigen Tausendsteln A.-E., die verhältnismäßig geringe Höhendifferenz zwischen Mount Wilson und Pasadena in Betracht kommt. Man findet bei Reduktion der einen Messungsreihe auf den Druck für den die andere gilt, eine gute Übereinstimmung. Zum Ausgleich ihrer Beobachtungen auf Mount Wilson und in Pasadena zogen St. John und Ware die Beobachtungen von Gale und Adams heran. Die beiden letzteren haben nach ihrer Messung der Druckverschiebung die Eisenlinien in Gruppen geteilt. Gruppe a und b zeigen etwa 0,0036—0,009 pro Atmosphäre; d zeigt größere Druckverschiebung, etwa 0,031. St. John und Ware trennen von der

Gruppe d einige Linien ab und nennen sie sub d, ihre Verschiebung beträgt etwa 0,016. Außerdem bilden sie eine Gruppe, deren Glieder sich nach violett verschieben.

Goos fand durch Versuche, die er bei gleichem äußeren Druck, dem Atmosphärendruck, im offenen Bogen ausführte, daß die Wellenlänge abhängt von der Länge des Bogens, der Stromstärke und von der Stelle des Bogens, der man das Licht entnimmt. Es seien hier einige Zahlen aus einer Tabelle von Kayser, verglichen mit Goos, angeführt:

	Goos Bogen 3 mm	Kayser Bogen 8—10 mm	Goos Bogen 10 mm
e	5410,878	0,902	0,915
e	5415,170	5,184	5,203
e	5424,033	4,050	4,066
a	5434,526	4,527	4,529
a	5497,522	7,521	7,518

Die Linien der Gruppe a zeigen hier stets denselben Wert, während die Differenz der Linien der Gruppe e bis zu 0,03 A.-E. geht. Goos hat die stark veränderlichen Linien weiter untersucht und kam zu dem Resultat, die Linien der Gruppe a haben an allen Stellen des Bogens gleiche Breite, wogegen die der Gruppe e von 0,14—0,33 A.-E. variiert. Außerdem variiert in Gruppe e die Breite mit der Stromstärke, und bei Annäherung an den negativen Pol zeigen alle Linien eine Verbreiterung.

Auf dem Kongreß der internationalen Union in Bonn, im Sommer 1913, wurden die Linien der Gruppe e aus der Reihe der Normalen ausgeschlossen; außerdem wurden folgende äußere Bedingungen für die Erzeugung des Eisenbogenspektrums festgesetzt: Die Bogenlänge soll 6 mm betragen, und nur der mittlere Teil des Bogens soll zur Erzeugung des Spektrums benutzt werden; die Spannung sei 220 Volt; die Stromstärke für Wellenlängen über 4000 A.-E. 6 Amp., für solche darunter 4 Amp.; der positive Pol soll über dem negativen sein. — In der vorliegenden Arbeit wurden im wesentlichen die vom Kongreß festgesetzten Bedingungen hergestellt.

Eigene Untersuchungen.

Die Aufnahmen wurden an dem großen Rowlandschen Konkavgitter des Bonner Physikalischen Instituts gemacht. Dies Gitter besitzt einen Krümmungsradius von ungefähr 634 cm und 787 Linien

pro Millimeter, im ganzen 110000 Linien. Die Dispersion des Gitters ist sehr groß. Bei Aufnahmen in der II. Ordnung entspricht einem Millimeter ungefähr eine A.-E. Die Substanz Tantalkaliumfluorid erhielt ich aus der chemischen Fabrik Merck in Darmstadt.

Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die in horizontaler und vertikaler Richtung verschiebbar war. Die untere Elektrode, die positive, bestand gewöhnlich aus ausgebohrter Kohle. Die Höhlung wurde mit der Substanz gefüllt. Die Kohlestäbe (5 mm Durchbohrung) bezog ich von Konrad in Nürnberg. In der Gegend der Kohle- und Cyanbanden verwandte ich Kupferelektroden.

Die Belichtungszeit betrug bis λ 4700 ungefähr 2 $^1/_2$ Stunde, von λ 4700—5400 4 Stunden und von λ 5400—7000 6—7 Stunden.

Der größte Teil des Spektrums wurde in der II. Ordnung photographiert. Nur im langwelligen Teil oberhalb λ 5500 und im Ultravioletten unterhalb λ 2700 mußte ich die I. Ordnung anwenden. Lagerten sich an einer Stelle mehrere Ordnungen übereinander, so wurde durch Benutzung einer Glaslinse oder einer Kaliumbichromatlösung in parallelwandigem Gefäß die schädliche Ordnung absorbiert.

Zu den Aufnahmen verwandte ich Schleußners Gelatineemulsionsplatten, im grünen Teil des Spektrums orthochromatische Platten, im roten Teil sensibilisierte ich die Platten selbst, wobei folgendes Rezept verwandt wurde.

4 ccm Dizyanin (1 : 1000 Alkohol),
50 „ Alkohol,
6 „ Ammoniak,
50 „ destilliertes Wasser.

In dieser Lösung wurden die Platten 5 Minuten gebadet, dann in reinem Alkohol gut abgespült und am Ventilator $^1/_2$ Stunde getrocknet. Die Platten wurden sofort verwandt, da sie sich dann am empfindlichsten erwiesen.

Messungen.

Die Messungen wurden an der von Kayser angegebenen und von Wolz konstruierten Teilmaschine des Physikalischen Instituts ausgeführt. Die scharfen Linien stellte ich mit dem Mikroskop genau auf das Fadenkreuz ein, während ich die breiten Linien möglichst auf das Maximum der Schwärzung einstellte. Jede Messung bestand aus 4 Einstellungen. Für einzelne Linien genügten 2 Messungen;

viele Linien jedoch bedurften öfterer Messungen. Zwischen den Platten fand sich eine gute Übereinstimmung, die sich auch daraus konstatieren ließ, daß einige Linien III. Ordnung, die bei einer Aufnahme erhalten wurden, mit den in der II. Ordnung ermittelten Werten übereinstimmten. Im violetten und blauen Teile des Spektrums glaube ich eine Genauigkeit von 0,003, im grünen Teile 0,005 A.-E. erhalten zu haben. Die Messungen wurden auf verschiedenen Platten gemacht, es sei hier ein Beispiel angeführt:

3666,903	3666,903
62,357	62,353
61,725	61,726
57,506	57,504
53,517	53,519
53,401	53,402

Im grünen und roten Teile des Spektrums wurde die Genauigkeit wegen der unschärferen Linien etwas geringer. Als Beispiel möge dienen:

5115,834	5115,840
36,472	36,476
41,626	41,630
43,706	43,706
53,431	53,426
56,435	56,445
63,658	63,663

Folgende Verunreinigungen wurden gemessen:

Kupfer:
4275,136
4022,668
3861,750
3720,770
3684,673
3641,670
3602,045
3599,139
3527,494
3382,906
3381,429
3349,294
3317,231
3231,182
3194,108

Kalzium:
6439,055
6122,240
5598,470
5588,750
3968,474
3933,673

Natrium:
6154,478
5895,930
5889,956

Nickel:
3602,281
3483,780
3461,664
3380,580
3391,050
3315,677
3232,948
3225,034

Mangan:
3683,479
3361,222

Eisen:
4592,655
3843,265

Molybdän:
3864,114

Titan:
3388,830
3349,416

Blei:
2802,013
2614,206

Zinn:
3262,352
3175,045

Magnesium:
2852,137

Silicium:
2881,602

Aluminium:
3944,020

Kobalt:
3405,127

Die Bestimmung der Intensität erfolgte so, daß die stärkste Linie die Intensität 10 erhielt, die schwächste die Intensität 1.

Abkürzungen:
u = unscharf.
su = sehr unscharf.

Das Spektrum des Tantals ist bis jetzt noch wenig untersucht worden. Ältere Messungen sind in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI, zu finden.

Im Jahre 1914 ist von Paulson eine Arbeit erschienen, die sich in ihrem II. Teil mit den Gesetzmäßigkeiten II. Art, das heißt mit den Schwingungsdifferenzen einzelner Linienpaare und Linienkomplexe beschäftigt. In den Spektren von 40 Elementen findet Paulson konstante Schwingungsdifferenzen. Für Tantal stellt er 3 Paare mit konstanter Schwingungszahl auf:

	Wellenlänge:	Schwingungszahl:	Schwingungsdifferenz:
I.	6361,09 6389,66	15720,65 15650,29	70,36
	3311,26 3318,98	30199,98 30129,73	70,25
II.	6309,82 6516,33	15848,31 15346,06	502,25
	4574,50 4682,04	21860,31 21358,21	502,10
III.	6356,44 6575,08	15732,08 15209,95	523,16
	6450,56 6675,83	15502,53 14979,41	523,12

Nach meinen Messungen stellen sich die Paare folgendermaßen dar:

	Wellenlänge:	Schwingungszahl:	Schwingungsdifferenz:
I.	6360,785 6389,400	15721,341 15650,921	70,420
	3311,148 3318,855	30201,005 30130,873	70,132
II.	6309,532 6516,100	15849,036 15346,603	502,433
	4574,329 4681,892	21861,129 21358,886	502,243
III.	6356,135 6574,778	15732,831 15209,639	523,192
	6450,356 6675,505	15503,020 14980,140	522,980

Für I schwanken die Differenzen zwischen 70,420 und 70,132. Nehme ich an, daß bei mir ein Fehler von $\pm$ 0,005 A.-E. vorkommen könnte, so entspricht dem in der Differenz der Schwingungszahlen für I 0,024, für II etwa 0,045, für III 0,024.

Diese Überlegungen zeigen, daß es nicht als wahrscheinlich anzunehmen ist, daß I, II, III Paare mit konstanter Schwingungsdifferenz bilden.

Tabellen.

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
7148,90	1 †	—		6527,29	1	—	
7025,40	1	—		16,40	10	6516,100	5
07,33	1	7006,892	1	14,68	10	14,356	5
05,47	1	—		05,79	4	05,402	1 u
6966,46	2	6966,162	2	02,77	3	—	
51,55	1	—		6495,20	1	—	
28,83	2	28,538	2	86,30	1	—	
27,69	2	27,362	2	85,60	15	6485,340	8
02,38	2	02,062	2	80,20	1 †	—	
6877,77	1	—		73,12	1 †	—	
75,57	3	6875,230	2	60,11	3	—	
66,55	3	66,190	2	59,31	1	—	
13,60	4	13,206	2	56,02	2	—	
10,76	1	—		50,59	10	50,356	2 u
6789,30	1	—		46,10	3	—	
74,76	1	—		44,85	3	—	
74,55	1	—		44,6	1 † br	—	
74,37	1	—		37,60	1	—	
72,01	2	—		34,80	1	—	
55,15	1	—		31,02	8	30,752	6
41,06	3	—		28,82	4	28,565	2
09,64	1	—		26,96	1	—	
06,69	1	—		25,67	1	—	
6693,88	1 †	—		6392,40	3	—	
84,26	2	—		89,68	5	6389,400	3
75,78	5	6675,505	5	88,23	1	—	
73,98	3	73,688	4	79,29	1	—	
69,35	1	—		73,29	3	—	
62,5	1 † br	—		65,16	1	—	
21,53	5	21,250	2	61,06	5	60,785	2
12,20	5	11,850	2	56,38	5	56,135	2
6587,4	1 † br	—		51,45	1	—	
85,37	1	—		46,20	3	—	
77,79	1	—		41,37	3	—	
77,40	1	—		40,23	1 †	—	
76,15	1 †	—		33,11	3	32,868	3 auf Fe
75,08	5	6574,778	2	26,85	1	—	
64,60	1 †	—		25,30	4	25,038	6
64,32	1 †	—		12,45	2 †	—	
64,00	1	—		09,80	5	09,532	6
61,82	3	—		09,30	2	—	
59,97	1 †	—		6289,60	3	—	
59,59	1	—		88,17	3	—	
57,10	1 †	—		87,61	1	—	
47,48	1	—		83,24	1 †	—	

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
6281,59	3	6281,276	1	5849,89	2	5849,600	2 u
78,54	3	—		49,0	1 † br	—	
74,52	1	—		44,21	1	43,870	3 u
68,90	5	68,648	5	44,06	1	—	
66,60	1 †	—		43,03	1	—	
62,50	1 †	—		16,68	1	—	
58,95	1 †	—		11,33	8	11,056	8
56,93	5	56,622	6	5783,50	1 †	—	
56,90	1 †	—		80,90	3	5780,664	2
54,45	1 †	—		80,24	1	—	
50,00	3	49,792	3	76,97	4	76,714	8
44,7	1 †r,d	—		72,15	1	—	
39,40	1	—		68,10	3	67,850	3
28,20	1 †	—		66,76	2	66,490	2
23,80	1 †	—		61,80	1 †	55,752	1
19,18	1 †	—		56,03	2	—	
17,22	1	—		46,92	1	—	
08,55	1	6193,074	1	30,75	1 †	—	
6193,27	1	—		16,80	1 †	—	
89,88	1 †	—		15,51	2	15,190	3
70,70	1 †	—		06,50	1 †	06,258	1 u
59,04	1 †	58,808	1	04,50	1 †	04,278	1 u
54,69	3	—		5699,47	2	5699,174	2
52,70	1 †	—		88,49	1	88,220	2
44,77	2	44,544	3	65,11	4	64,908	6
40,26	1	—		46,10	4	45,878	5
01,83	2	01,564	2 u auf Fe	40,40	2	40,146	2
6092,30	1 †	—		35,95	1	35,672	2
91,06	1 †	—		20,89	2	20,666	2
53,90	1	6053,618	1 u	5599,74	1	—	
47,49	2	47,216	3	84,25	1 †	—	
45,62	4	45,342	6	48,50	1	—	
20,92	3	20,690	5	19,11	3	5518,890	1
16,15	1 †	—		05,89	1	05,626	5
10,17	1 †	—		00,86	1	—	
5997,49	5	5997,212	8 u	5499,68	2	5499,450	1
60,35	1 †	—		95,00	1	94,730	1
52,05	1 †	—		90,33	1	90,064	2 auf Fe
44,27	4	43,980	8 u	83,64	1	—	
40,00	3	39,712	4	75,80	1	—	
35,82	1 †	—		61,51	4	61,278	4 auf Fe
31,95	1	—		58,65	1	58,360	2
31,30	1 †	—		35,49	3	35,244	3
30,87	1 †	—		31,88	1	—	
26,15	1 †	—		19,40	3	—	
19,19	3	18,900	4	13,76	1	—	
16,75	2	16,454	1	10,80	1	—	
02,15	3	01,856	4	08,03	1	—	
5892,67	1 †	—		05,18	2	—	
88,75	1	—		02,75	8	02,535	3 u
82,53	3	5882,260	6	5397,76	1	—	
77,61	4	77,324	3	96,18	1	—	
72,25	1	—		89,50	4	5389,284	2 u
66,87	1	—		71,75	2	—	
66,10	1	—		66,23	1	—	
50,15	1	49,892	1 u	54,88	3	54,675	1

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
5349,77	3	5349,579	1	4969,87	2	—	
49,29	3	49,091	1	68,69	1	—	
42,45	1	—		58,29	1	—	
41,20	5	—		37,80	2	—	
36,29	1	—		36,58	3	4936,467	2
28,57	3	28,387	1	33,60	1 †	—	
28,22	2	—		26,13	3	26,019	2
18,85	1 †	—		25,07	1	—	
5295,20	3	5295,012	1 u	23,60	2	—	
93,59	1	—		21,40	3	21,288	2
81,25	1 †	—		21,04	1	—	
80,00	1 †	—		20,25	3	—	
75,20	1	—		15,95	1 †	—	
69,75	2	—		15,10	2	—	
45,00	1 †	—		11,51	1	—	
35,60	1	—		07,87	2	—	
30,95	1	—		04,74	2	—	
18,80	2	18,677	1	4884,13	3	4883,964	1
18,63	1 †	18,451	1	82,16	1	—	
12,90	3	12,755	1	71,85	1	—	
5189,14	1	—		64,80	1	—	
71,78	1	—		52,23	2	52,182	1
66,97	1	—		46,62	2	—	
63,81	2	5163,660	1	32,35	3	32,192	2
61,99	2	—		25,60	3	25,440	2
56,62	8 d?	56,440	1 u	22,10	1	—	
53,57	2	53,426	1	19,70	3	—	
51,05	1 †	—		15,30	1 †	—	
48,90	1 †	—		12,91	4	—	
47,79	2	—		4786,86	1	4780,953	3
43,86	3	43,705	1	81,10	3	—	
41,81	3	41,628	1	69,19	3	68,997	2
36,61	4	36,474	3	58,21	1	58,080	2
32,28	1 †	—		56,65	4	56,531	1
17,40	1 †	—		46,10	2	—	
16,02	2	15,837	2	40,30	4	40,177	3
09,96	1	—		38,53	1	—	
05,73	2	—		30,29	2	30,135	2
5098,55	1 †	—		23,05	2	22,892	2
95,40	1 †	—		06,28	2	—	
90,89	3	5090,718	1	01,50	2	01,324	3
87,53	2	—		4693,51	3	—	
82,40	1	—		92,06	4	4691,908	3
76,55	2	—		89,03	1	88,835	2
70,05	1	—		85,45	1	85,278	2
68,01	3	67,875	2	85,05	2	84,879	2
58,85	1 †	—		82,05	5	81,892	2
44,57	1 †	—		78,19	1	—	
43,50	3	43,324	1	69,32	4	69,150	3
42,10	1 †	—		61,29	3	61,109	2
37,84	2	37,671	1	40,9	1 † br	—	
37,52	3	37,372	1	39,8	1 † br	—	
17,25	1	—		33,19	2	—	
12,70	2	12,081	1	23,13	1	—	
4976,34	1	—		19,67	5	19,533	3
72,20	1 †	—		06,90	1	—	

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
4605,02	1 †	—		4374,39	1	—	
02,35	2	4602,195	1 u	73,25	1	—	
01,59	2	—		72,97	1	—	
4590,90	1 †	—		71,30	1 †	—	
83,35	1 †	—		69,52	2	4369,534	1 u
80,85	1	—		64,99	2	64,865	2 u
74,49	5	4574,329	1	60,98	2	60,840	2
73,49	2	—		60,33	1 †	—	
72,13	1	—		55,24	3	55,155	2 u
67,04	2	—		49,02	1	—	
66,00	3	65,875	4	44,46	2	44,349	1
61,66	1	—		40,85	1	—	
59,64	1	—		36,36	1	—	
56,50	3	56,381	1	29,79	2	29,608	1 u
53,86	2	—		22,89	1	—	
52,10	4	51,949	4 u	18,98	2	18,834	1 u
47,32	2	—		14,71	2	—	
35,76	1	—		12,61	1	12,497	1
30,98	5	30,843	1	03,11	3	02,972	1
27,66	2	27,662	2	4294,52	1	—	
21,89	1	—		93,03	1 †	—	
21,26	2	—		86,53	2	4286,417	4 su
11,64	2	—		80,63	1	80,493	2 u
11,16	8	10,987	4	79,20	2	79,088	4
09,45	2	09,414	2	71,65	2	—	
4496,66	1	—		68,40	2	—	
95,15	1	—		67,46	1 †	—	
81,07	2	—		63,69	1 †	—	
79,40	1 †	—		45,49	2	45,379	3
74,55	1	—		44,16	1	—	
73,68	3	4473,564	2	36,10	1	—	
62,54	1	—		33,13	1	—	
59,96	3	59,821	1 u	32,40	1	—	
57,80	1	—		29,07	1	—	
55,71	1	—		28,78	2	28,640	2 u
52,11	1	—		21,26	1	—	
50,91	2	50,748	1 u	20,28	1 †	—	
44,00	1 †(Ti)	—		06,54	3	06,459	3
41,93	2	41,676	1 u	06,01	3	05,901	6
41,22	2	40,994	1	4181,36	2	4181,188	5 u
33,15	1	32,996	1 u	81,05	2 †	80,911	1
31,20	1 † d	—		79,55	1 † br	—	
30,61	2	—		78,08	2	77,943	4
25,15	1	—		77,60	1	—	
20,84	1	—		77,15	1	—	
19,73	2	—		75,40	3	75,229	6
19,40	1 †	—		71,94	1	—	
15,90	3	15,776	3	67,85	1 †	—	
02,67	3	—		60,10	1 †	60,000	2
4398,61	3	4398,484	4	58,25	2 †	—	
86,23	3	86,103	2	56,46	1 †	—	
78,99	3	78,845	3	50,93	1 †	—	
78,15	1	—		48,03	4	47,928	3
76,50	1	—		36,32	4	36,232	4
75,33	2	75,155	2	29,55	5	29,452	5
75,15	1 †	—		28,05	3 †	27,914	1

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
4124,97	1	—		3923,08	2	—	
10,05	1 †	—		22,94	2	3922,784	2 u
05,17	3	4105,053	1	19,61	1	19,341	1 u
04,39	1	—		18,66	3	18,521	3
01,06	2	—		13,62	1 †	—	
4097,35	1	4097,212	3	12,61	1	—	
91,41	1	—		12,30	1	—	
85,95	1	—		09,50	1 †	—	
79,89	3 Nb?	79,727	2	08,08	1 †	—	
79,31	1	—		04,06	1	—	
76,09	1	—		00,68	1	—	
76,01	1	—		3898,95	1	3898,790	1
73,17	1 †	—		93,23	1 †	—	
68,06	4	—		85,65	1	85,285	1
67,36	2	—		85,37	2	85,208	2 u
64,76	4	64,644	1	33,90	3 †	33,756	1
62,98	1	—		21,95	2	—	
61,53	5	61,418	4 u	20,99	2	—	
59,10	2 Nb?	—		3794,50	3 †	—	
58,65	1	—		87,30	3	—	
58,32	1 †	—		85,49	2	3785,270	1 su
55,53	1 †	—		84,41	3	84,254	4 u
54,57	1	—		84,02	2	—	
41,21	2	—		80,64	1	—	
41,06	2	40,916	1	70,38	1	—	
39,77	1 †	39,669	1 u	68,37	2	—	
36,05	1	—		61,47	2	—	
30,10	3	29,988	2 u	59,41	2 †	—	
27,09	4	26,978	3	55,25	1	—	
15,40	1	15,268	2	50,35	1	—	
13,48	1	13,554	2	50,00	1	—	
13,39	1	13,220	2	39,93	1 Nb?	—	
12,26	1	—		36,92	2	—	
07,38	1	—		31,15	2	31,049	1
06,99	3	06,857	3	26,37	1 Nb?	—	
03,85	2	03,737	2	24,95	1	24,927	1 u
3999,44	3	—		23,24	1	—	
96,32	5	3996,154	3 u	20,59	1	—	
92,65	1 †	92,650	2 u	14,00	1	—	
90,58	1	—		13,17	2 Nb?	—	
88,85	2	88,729	3	3698,00	1	—	
84,02	1	—		95,55	1	3695,385	1
82,11	2	81,978	2	94,65	2	—	
81,19	1	—		93,20	2	—	
79,43	1	79,285	2	92,80	1	—	
70,25	3	70,108	3	91,55	1 †	—	
59,90	1	59,900	1	89,90	2	—	
54,47	1 †	—		87,63	1	—	
52,31	1	—		86,96	1	—	
47,90	1	—		86,36	2	86,193	1
42,40	1 †	—		83,25	1	—	
37,99	1	37,848	2 u	81,42	1 †	—	
36,70	1 †	—		81,23	1 †	—	
31,10	1	—		77,05	1 †	—	
26,54	1	—		75,30	1	75,140	1
25,41	1	—		74,98	1	74,826	1

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
3668,49	1 †	—		3537,60	1	—	
68,38	1	—		36,43	2	—	
67,90	1	3667,688	1	35,50	2 †	—	
67,22	1 †	—		34,66	1	—	
67,09	1 †	66,901	2	32,33	1	—	
66,72	1 †	—		31,72	3	3531,593	3
62,47	2	62,355	2	28,71	2	—	
61,84	1	61,725	2	27,20	2	27,065	4 u
58,93	1 †	—		23,30	1 †	—	
57,65	1	57,505	2	20,60	1 †	—	
57,42	1 †	—		17,60	1 †	—	
57,04	1	—		15,57	1	—	
53,98	1	53,518	3	13,76	1	13,624	3
53,58	1	53,402	1	11,20	8	11,033	10
52,56	1	52,424	2	07,03	1	—	
42,20	10	42,060	10	05,32	2	05,176	3
33,94	1	33,786	1	05,10	3	04,985	5
28,85	1 †	—		04,00	3	03,870	6
27,20	1	27,024	2	03,02	2	02,875	1
26,78	10	26,615	8	02,65	2	02,503	1
25,39	2	25,232	2 u	02,13	1	01,982	1
24,25	1 †	—		3497,98	5	3497,863	6
19,54	2	—		93,60	1 †	—	
17,45	1	—		91,10	2	90,940	3
11,29	2	11,140	1	90,76	1	—	
10,12	1 †	—		88,99	1	—	
09,30	1	09,184	2	87,53	1	—	
08,90	2	—		86,83	1	86,695	1
07,53	8	07,415	6	86,17	1	—	
05,14	1	—		84,77	2	84,633	3
02,63	1	—		80,67	5	80,509	6
00,85	1 †	—		79,59	1	—	
3597,02	1	3596,858	1	77,58	2	77,419	2
95,79	3	95,641	1	77,35	2	—	
93,88	1 †	—		74,45	1 †	—	
93,48	1 †	—		74,05	1	—	
93,10	1 †	—		73,48	1	—	
92,67	1 †	—		73,00	1	—	
92,32	1 †	—		72,67	2	—	
92,05	1 †	—		67,03	1	—	
90,50	5 Cy?	—		65,50	1 †	—	
86,46	2	86,293	5	63,94	4	63,782	6
84,38	2	84,205	2 u	63,04	1 †	—	
82,00	1	—		58,65	1	58,472	5
80,42	2 Nb?	—		53,52	1 †	—	
79,21	2	79,074	2	53,11	1	52,904	4
73,59	3 d	73,236	1 u	50,53	1	—	
72,01	3	—		49,03	1	—	
66,89	4	66,726	5	47,42	2	—	
58,08	2 †	57,998	3	47,04	1 †	—	
55,85	1	55,533	1	46,95	1 †	—	
54,50	1 †	—		46,03	1	45,928	2
53,57	1 †	53,431	2	45,82	1	—	
49,16	2	—		45,65	1	—	
42,02	2	—		45,22	1	—	
40,93	2 †	—		44,81	1	44,697	2 u.

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
3444,21	1	—		3362,65	2	3362,523	3
40,38	2	3440,250	3	61,78	3	61,644	8
38,63	1 †	—		59,11	2	58,983	3
38,44	1	—		58,62	4	58,531	7
37,50	1	37,291	5	56,75	2	—	
37,20	1	—		56,15	1	—	
36,13	3	36,010	6	55,71	1	—	
34,64	2	34,504	4 u	52,66	1	—	
32,77	1 †	—		51,66	3	51,518	5
31,08	3	30,932	4 u	51,11	2	50,968	3 u
29,46	1	29,323	2	47,19	1	—	
26,88	2	26,740	4 u	45,24	1	45,098	2
24,55	2	24,452	5	43,85	1	—	
21,95	1	—		43,60	1	43,481	2
19,84	2	19,738	10	43,53	1	—	
19,64	2 †	19,556	3 su	40,02	3	39,922	3 u
18,44	1	—		38,60	2	38,500	4
17,15	2	—		37,93	2	—	
15,99	1	15,877	2	33,24	1	—	
15,39	1	—		32,95	3	32,828	3
14,26	2 d	—		32,84	1	—	
13,77	1	—		32,55	2	32,424	4
13,03	2	12,910	3	31,12	4	31,020	4
11,84	1	11,733	3	29,03	1	—	
07,09	5	06,950	8	28,42	1 †	—	
06,79	3	06,639	8 u	28,06	1	—	
04,31	1	—		25,87	1	25,747	3
03,11	1	—		19,61	1 †	—	
01,98	1	—		18,99	5	18,855	8
3398,43	4	3398,327	6	18,66	2	18,547	3
97,55	1	97,432	1	18,04	5	17,923	10
94,76	1	94,704	3 u	11,30	10	11,148	8
88,95	1	—		09,94	2	09,790	2
88,46	1	—		07,23	1	—	
87,59	1	87,467	3	05,48	1	—	
87,36	1	—		05,27	1	—	
85,20	4	—		04,54	2	04,376	2
83,92	2	83,856	1	04,20	2	04,046	1
82,11	1	—		02,91	1	02,771	1
80,78	1	—		02,05	1	—	
79,65	3	79,525	3 u	3299,91	3	3299,778	4
78,30	1 †	—		99,41	1	—	
77,88	1 †	—		95,49	3	95,334	3
76,61	2	76,512	3 u	94,87	1 †	—	
76,17	3	76,062	4	94,09	2	—	
74,15	1	74,020	1 u	92,64	2	—	
72,95	2	72,800	2 u	92,04	1	—	
71,66	5	—		90,00	1 †	—	
69,99	1	69,861	3	87,42	1 †	—	
69,40	2	69,292	4	85,81	1 †	—	
68,87	1	—		85,26	1 †	—	
68,55	1	—		84,75	1	—	
67,64	1	—		80,99	2	80,702	1 u
66,79	2	—		79,36	2	—	
65,15	1	—		77,32	1	—	
63,74	1 †	—		76,02	1 †	—	

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
3275,76	2	—		3202,08	1	—	
75,02	3	—		00,59	1	—	
74,57	1	—		3198,79	3	3198,674	2
74,10	3 (Cu)	—		96,50	1	—	
73,25	2	—		95,40	1	—	
71,26	1 †	—		95,09	1	—	
69,26	1	3269,151	1 u	95,00	1	—	
67,00	1	—		92,35	2	—	
65,68	1	—		91,29	2	91,160	2
65,50	1	—		89,80	1	—	
64,25	1	—		88,55	1	—	
63,91	2	63,764	2	84,66	3	84,555	3
63,14	1 †	—		82,70	2	82,572	2
60,34	2	—		81,82	2	81,697	2
60,02	2	59,885	1	81,08	4	80,954	3
59,76	2	—		79,65	1	—	
58,36	2	—		78,31	2 d	78,268	1
57,98	1	—		78,04	1	—	
56,90	1	—		76,40	3	76,302	2
53,29	1	—		73,69	4	73,591	2
53,08	1	—		73,00	2	—	
51,47	1	—		70,40	4	70,300	4
50,52	2	—		68,36	1	—	
48,65	2	—		68,30	1	—	
47,05	1	—		67,65	2	67,534	1
45,41	1	—		66,83	1 †	—	
43,50	1	—		66,51	1	—	
42,98	3	42,838	3 u	63,95	2	—	
42,19	3	42,058	4	63,64	1	—	
41,09	3	40,943	1	63,55	1	—	
40,13	2	—		63,22	2	63,136	2
37,99	2	37,853	3 u	62,85	2	62,728	1
34,81	2	34,696	3 u	62,76	1	—	
32,41	1	—		61,55	1	—	
31,80	1 †	—		59,16	1	—	
31,01	3	30,873	3	58,06	2	—	
29,95	2 d	29,794	2 u	57,77	1	—	
29,34	4	29,239	4 su	56,85	2	—	
27,44	3	27,316	3 u	55,60	1	—	
27,00	2 †	26,844	1 u	55,36	2	—	
26,45	1	—		54,60	1	—	
23,98	4	23,836	4	54,05	1 †	—	
21,46	2	21,324	2	53,25	1 †	—	
20,20	1 †	—		52,64	1 †	—	
19,73	1	—		52,10	1 †	—	
17,04	3	16,919	2	50,98	1	—	
16,27	1	—		48,14	2	48,042	2
16,09	1	—		47,49	2	—	
14,00	3	—		46,87	1 †	—	
09,97	1	09,864	1	43,06	2	—	
08,74	1	—		41,53	1	—	
08,30	1	—		38,60	1	—	
07,95	2	07,854	2	37,56	1	—	
06,49	2	06,392	2	35,99	2	35,911	2 u
05,10	2	—		34,03	1	—	
03,86	1	—		33,68	1	—	

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
3132,77	3	3132,654	3	3052,02	1	—	
31,36	1 †	—		50,20	2	3050,118	1
30,90	1 †	—		49,63	4	—	
30,70	3	30,581	3	48,92	3	48,882	5 u
30,43	1	—		48,35	1 †	48,300	1 u
30,09	2	—		46,05	2	45,973	3 su
29,68	2	29,555	1 u	44,01	1	43,941	2
29,25	1	—		42,56	1 †	—	
27,90	3	—		42,16	3	—	
25,10	3	24,979	6	41,06	1	40,974	2 su
21,06	1	20,936	3	40,80	1	—	
19,70	1	19,608	3	40,57	1	—	
17,52	2	17,458	1	37,58	2	—	
15,95	2	15,874	5 u	36,36	1	36,294	2
14,00	2	13,908	4 su	30,38	1	30,301	2
10,93	1 †	—		29,65	1	—	
10,22	1 †	—		28,87	2	28,800	4
07,89	1 †	—		27,61	3	27,510	5
07,32	2	07,222	4	25,26	2	25,185	2 u
04,54	1	—		24,36	1	—	
03,37	4	03,266	6	24,21	1	—	
01,84	1	01,720	3 u	22,40	1	—	
01,15	2 †	—		19,76	1	19,676	2
3095,50	3	3095,403	6	16,49	1	16,386	1 u
94,28	1 †	—		12,62	5	12,552	5
93,98	3	93,885	6	12,00	4	11,893	3 u
93,10	1	93,006	2	11,21	3	11,137	5 u
92,54	3	—		10,92	2	10,863	1 u
92,19	1	92,070	3 u	06,63	1	—	
87,85	2	87,548	4	05,10	1 †	—	
87,61	2	—		05,04	1	—	
85,64	2	85,556	6	04,26	1	—	
82,57	1	—		02,10	1	—	
81,95	2	81,865	5	01,65	1	01,556	2
80,08	2	—		01,25	1	—	
79,67	1	—		2999,48	1	—	
79,40	1	—		91,34	1	2991,259	2
78,34	2	78,256	6	89,56	2	89,513	3 u
77,33	3	77,250	8	89,15	1	—	
76,50	1	76,406	4	88,65	2	88,598	2 u
75,39	1	75,342	1 u	86,89	2	—	
73,52	1	74,416	3	86,52	1	—	
73,11	1	—		84,45	1	84,365	1
72,48	1	—		81,32	1	—	
70,66	1	—		78,85	2	78,770	3
69,32	4	69,262	8 u	78,27	1	78,202	2
66,87	1	—		76,86	1	—	
64,00	1	63,920	1	76,31	1	—	
63,69	3	63,590	5 u	76,21	1	—	
63,24	1 †	—		75,66	2	75,576	1
60,40	3	60,300	4 u	74,67	1	—	
58,76	2	58,663	3	70,00	1	69,910	1
57,36	1	—		69,58	2	69,487	1
57,27	1 †	—		68,40	1 †	—	
56,73	1	—		66,03	2	—	
54,93	1	—		65,66	3	65,570	1

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
2965,26	4	2965,140	4	2880,12	2	2880,036	1
64,04	1	63,935	2	79,85	1	79,759	2
63,43	3	63,340	4	79,60	1	79,514	1
63,19	1	63,086	1 u	79,18	1 †	—	
58,00	1	—		79,06	1 †	78,949	1 u
57,72	2	57,622	2	77,77	1	—	
57,00	1 †	—		76,20	1	76,125	1
55,56	1	—		74,60	1 †	—	
53,65	3	53,586	3	74,26	2	—	
53,10	2	—		73,67	2	73,578	2
52,05	3	51,932	3	73,47	2	73,383	2
47,01	2	46,945	2	71,51	2	71,437	2
45,80	1	—		68,74	2	68,670	2
43,89	1	—		67,48	1 †	—	
42,25	2	42,156	2	66,26	1 †	—	
41,68	1 †	—		65,44	1 †	—	
41,48	1	—		64,60	2	64,523	1
40,31	3	40,238	2	62,10	2	62,023	2
40,20	2	40,104	3 u	61,22	1	61,138	1
39,36	2	—		61,01	1	—	
38,56	1	—		58,54	2	58,488	2
34,95	1	34,866	1	57,37	1	57,286	1
33,67	3	33,567	6	56,81	1	—	
32,79	2	32,697	4 u	52,46	1	—	
31,10	1	—		51,09	3	51,003	3
26,55	1	—		50,59	3	50,508	3
25,75	1	—		49,90	1	49,832	1
25,32	3	25,279	6 u	48,58	2	48,542	2
22,97	1 †	—		48,14	1	48,071	1
19,06	1	—		46,85	1	—	
17,21	1	—		45,44	2 †	45,371	1
15,57	2	15,509	2	44,85	1	44,777	1
15,44	2	15,361	3 u	44,55	2	44,483	2
15,06	1	14,952	1	44,34	2	44,268	2
14,22	2	14,142	3	42,91	2	42,834	2
13,56	1 †	—		40,50	1	—	
13,45	1 †	13,313	1	38,36	1	—	
09,02	2	08,933	3	38,04	1	37,961	1 u
05,35	2	—		34,50	1	34,417	2 u
04,20	2	04,083	3	33,74	2	33,656	1 u
02,17	3	02,063	4	32,81	1	—	
01,18	1	—		29,90	1	—	
00,88	1 †	—		28,68	2	—	
00,48	2	00,376	3	27,70	1 d	—	
2899,16	2	2899,060	4	27,26	1	27,194	1
98,54	1	—		26,29	1	26,209	1 u
95,22	1	95,121	2	24,92	1	—	
94,28	1	94,175	1	22,13	1	—	
92,07	1 †	92,010	1 u	19,46	1	19,390	1
91,95	3	91,862	4	17,59	1	—	
91,15	1	91,042	1 u	17,17	2	—	
90,40	1	—		15,20	1	15,147	1
89,48	1	89,398	1 u	15,13	1	15,027	1
85,52	1	—		14,90	1	—	
82,45	1	—		14,40	1	—	
81,34	1	81,240	3	11,03	1	10,926	2 u

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
2806,68	2	2806,602	4	2702,89	1	—	
06,40	2	06,321	4	2698,37	2	2698,328	3
02,17	2	02,091	5	96,90	1	—	
00,66	1	—		95,85	1	—	
2798,50	1	2798,421	4	95,60	2	—	
97,87	3	—		93,46	1	—	
96,66	1	96,576	2	92,49	2	—	
96,45	2	96,353	3	91,40	2	91,346	1
93,98	1	—		89,35	1	—	
91,80	1	91,690	2	85,24	4	85,217	1 u
91,49	2	—		84,37	2	84,313	2
90,83	1	90,724	2	81,99	1	—	
88,44	1	88,314	1	80,79	2	—	
87,79	2	87,710	4	80,17	2	—	
86,89	1	—		75,99	3	75,950	1
85,06	2	—		72,61	1	—	
81,49	1	81,380	2	71,75	1	—	
80,46	1	—		69,70	1	—	
79,20	1	79,115	1 u	68,72	2	68,650	3
75,99	2	75,895	4	68,18	1	—	
75,46	1	75,357	1	65,70	2	—	
75,22	1	75,127	1	62,18	1	—	
75,00	1	74,893	1	61,99	1	61,913	1
68,17	1 †	—		61,45	2	61,358	1
63,46	2	—		59,51	1	—	
61,78	3	61,691	2	58,96	1	—	
59,16	1	—		57,40	1	—	
58,40	2	58,340	5	56,69	3	56,619	5
52,60	3	52,499	1	53,36	3	53,297	5
52,42	1	52,316	2	51,34	2	—	
50,42	1 †	—		47,56	3	47,510	5
49,90	2	49,848	4	46,88	1 †	46,410	6
48,85	2	48,799	4	46,45	2	—	
47,22	1	—		46,32	1	46,269	2
46,87	1 †	—		45,20	1	—	
46,76	1	46,700	3	44,67	1 †	—	
43,65	1	43,602	2	43,97	1	—	
41,25	1	41,185	2	38,76	1	—	
39,35	2	—		36,99	2	36,937	1
36,32	1	36,270	3	36,75	2	—	
35,34	1	—		36,02	1	—	
33,00	1 †	32,947	3	35,66	3	35,618	5
32,15	1 †	32,091	1	30,63	1 †	—	
27,85	3	27,797	4	25,56	1	—	
27,51	2	27,457	1	24,23	1	—	
25,52	1 †	—		15,77	1	15,667	1
21,91	1	21,844	3	15,56	1	15,471	1
20,84	2	20,773	4	15,38	1	—	
18,45	1	—		12,74	1	—	
17,25	2	17,201	2	11,46	1	—	
14,75	3	14,693	5	09,10	1	09,026	1 u
10,22	2	10,161	3	08,71	2	08,663	3
09,36	2	—		08,33	1 †	—	
06,87	2	06,713	1	07,95	1	—	
04,40	1	—		03,95	1	—	
03,16	1	—		03,60	3	03,566	3

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
2602,49	1	—		2549,46	1	—	
01,16	1	—		46,86	1	—	
00,84	1	—		45,56	1	—	
00,25	1	2600,205	1	38,03	1	—	
2596,55	2	2596,490	1	32,23	2	2532,145	1 u
96,23	1	—		26,56	1	—	
95,68	2	—		26,49	1	26,445	2 u
95,36	2	95,305	2	26,14	1	—	
94,35	2	94,325	1	13,23	1 †	—	
93,80	2 (Mn)	—		12,76	1	—	
93,20	2	93,143	2	07,55	1	07,46	2 u
89,89	1	—		04,45	1	04,44	1 u
85,99	1 †	—		02,09	1	—	
85,75	1 †	—		2492,27	1	—	
84,82	1	—		90,58	1	—	
84,61	1	—		88,78	2	2488,692	2 u
84,15	1	—		85,03	1	—	
80,27	1	80,180	1	76,76	1	—	
79,75	1	—		74,71	1	—	
77,90	1	—		73,20	1	—	
77,46	2	77,411	1	71,01	2	—	
75,57	1	—		67,45	1 †	—	
74,50	1	—		67,09	1	—	
73,91	1	73,825	1	44,20	1 †	—	
73,66	1	73,585	1	33,65	1 †	—	
71,61	1	—		32,75	2	32,710	2 u
69,24	1	—		29,74	1	29,74	2 u
63,82	1	—		27,70	1	27,64	2 u
62,20	1	—		17,94	1	—	
60,77	1	—		16,99	1	—	
59,54	1	59,43	2 su	15,28	1	—	
57,80	1	—		02,23	1	—	
56,60	1	—		00,71	2	—	
55,13	1	—		2387,17	1	—	
55,01	1	—		81,63	1 †	—	
54,73	2	54,662	1 u	81,26	1	—	
51,84	1	—		64,34	1	—	
51,27	1	—		32,30	1	—	
51,20	1	—		32,14	1	—	

Herrn Geheimrat Kayser danke ich für sein wohlwollendes Interesse und seine gütigen Ratschläge bei Anfertigung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I u. II.
2) H. Kayser, Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**. 296—308.
3) Ch. E. St. John u. L. W. Ware, Astrophys. Journal **36**. 14. 1912.
4) H. G. Gale u. W. S. Adams, Astrophys. Journal **35**. 10. 1912.
5) F. Goos, Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**. 259—275.
6) E. Paulson, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren, Diss. Lund 1914.
7) F. Exner u. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Bd. II, Leipzig 1911.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1917. Heft 5 u. 6.

Messungen im Molybdänspektrum nach internationalen Normalen.

Von

Martha Puhlmann.

Das Spektrum des Molybdän[1]) ist bisher noch wenig untersucht worden Die ältesten Beobachtungen stammen wohl von Simmler[2]); er bemerkt, Molybdänsäure färbe die Flamme zeisiggrün, das Spektrum sei wie das der Phosphorsäure. Demarcay photographiert einen Teil des Spektrums. Genauere Messungen stammen von Hasselberg[3]), der das Bogenspektrum von $\lambda = 3465$ bis $\lambda = 5893$ bearbeitet hat, von Exner und Haschek[4]), die sowohl das Bogen- als das Funkenspektrum gemessen haben, und für lange Wellenlängen von Eder und Valenta. Das Funkenspektrum von $\lambda = 3368$ bis $\lambda = 3986$ ist von Lohse[5]) gemessen. Aber alle diese Messungen, so sorgfältig und korrekt sie auch ausgeführt sein mögen, sind ungenau, weil die Normalen, die zu ihnen benutzt sind und die Rowland durch Koinzidenzmethoden mittels des Konkavgitters bestimmte, größere Fehler aufweisen, als ursprünglich angenommen wurde, so daß also allen diesen Messungen ein falscher Maßstab zugrunde liegt. Außerdem haben die verschiedenen Beobachter nicht dieselben Rowlandschen Linien benutzt, woraus sich auch wieder Abweichungen ergeben. Seit diese Fehlerquellen erkannt sind, hat es sich die International Union for cooperation in solar research zur Aufgabe gemacht, durch interferometrische Methoden neue Normalen aufzustellen, die sich auf die zuerst von Michelson, später von Benoit, Fabry und Perot absolut gemessene rote Cadmiumlinie als Normale 1. Ordnung beziehen. Dies sind bestimmte Eisenlinien, deren Wellenlängen sich ungefähr um 50 Å voneinander unterscheiden und die sich wegen ihrer Intensität, Schärfe und Unveränderlichkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu Normalen eignen. Sie sind interferometrisch von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund bestimmt, und die Mittelwerte aus diesen Messungen sind

international festgelegt. Nach diesen internationalen Normalen hat Weigand[6]) das Bogen- und Funkenspektrum des Molybdäns von $\lambda = 4647$ bis $\lambda = 7134$ gemessen, und an dessen Messungen schließen sich die meinigen an, die sich ebenfalls auf die internationalen Normalen beziehen. Die von mir gefundenen Werte zeigen aber zum größten Teil bedeutende Abweichungen gegen Weigand, dessen Werte im allgemeinen niedriger sind. Da Weigand dasselbe Gitter benutzte wie ich und mit derselben Genauigkeit nach denselben Normalen gemessen hat, so wäre zu erwarten, daß beide Messungen gut übereinstimmen. Da sich trotzdem beträchtliche Abweichungen ergeben, so muß die Fehlerquelle in den Versuchsbedingungen zu suchen sein; die Wellenlängen der Linien müssen sich mit der Stromstärke, Spannung und Art der Beleuchtung des Gitters ändern. Genauer sind solche Einflüsse nur für das Eisenspektrum untersucht, und bei diesem hat sich gezeigt, daß viele Eisenlinien nicht unter allen Bedingungen konstant sind; größere Stromstärke bewirkt eine Verschiebung zahlreicher Eisenlinien nach rot oder violett. Ebenso erscheinen die Linien verschoben, wenn nicht nur Licht von der Mitte des Bogens, sondern auch von den Teilen in der Nähe der Pole und von den Polen selbst auf das Gitter gelangt. Über das Verhalten der anderen Elemente ist noch wenig bekannt; es ist aber zu vermuten, daß hier die Verhältnisse ähnlich liegen. Deshalb ist bei den Aufnahmen darauf zu achten, daß der Bogen immer mit derselben Stromstärke von 5 bis 6 Amp. brennt und nur das mittlere Drittel des Bogens zur Beleuchtung des Gitters benutzt wird. Bei meinen Aufnahmen waren diese Bedingungen immer erfüllt; Weigand hat dagegen kein Pollicht abgeblendet. Hierin wird, wie ich annehme, der Grund der Abweichungen zu suchen sein, und ich halte deshalb die von mir gefundenen Werte für richtiger.

Auch auf Gesetzmäßigkeiten ist das Spektrum des Molybdäns schon untersucht worden. Während man früher die Hauptaufgaben der Spektroskopie auf dem Gebiet der Spektralanalyse suchte, gewinnt sie jetzt immer mehr Bedeutung für ein viel wichtigeres Gebiet: aus bestimmten Gesetzmäßigkeiten der Spektra lassen sich Schlüsse ziehen auf Kräfte und Bewegungen der Atome und ihrer Ladungen. Für viele Elemente ist es bereits gelungen, derartige Gesetzmäßigkeiten zu finden, Serien aufzustellen, in die sich die Spektrallinien einordnen lassen. Im Molybdänspektrum sucht Jack[7]) vergebens nach Serien.

Eine andere Art von Gesetzmäßigkeit haben Kayser und Runge bei Sn, Pb, As, Sb, Bi und der Platingruppe nachgewiesen, nämlich Paare von konstanter Schwingungsdifferenz. Paulson[8]) glaubt, solche Linienpaare auch in vielen anderen Spektren gefunden zu haben. Für Molybdän gibt er an:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Differenz
3798,41	26326,80	448,89
3864,30	25877,91	
4326,29	23114,49	448,31
4411,86	22666,18	
4610,06	21691,69	448,72
4707,44	21242,97	
3158,28	31662,81	121,64
3170,46	31541,17	
5532,26	18072,52	121,42
5570,69	17951,10	
5650,40	17697,86	121,29
5689,39	17576,57	
2775,74	36026,43	121,08
2785,10	35905,35	
4107,68	24344,65	719,74
4232,82	23624,91	
4149,73	24097,96	719,77
4277,49	23378,19	
3363,94	29727,05	718,84
3447,30	29008,21	
2701,53	37016,06	2810,48
2923,50	34205,58	
2684,20	37255,05	2810,06
2903,18	34444,99	

Nun lassen sich in einem linienreichen Spektrum wie dem des Molybdäns, wo fast auf jede Angströmeinheit einige Linien kommen, leicht Paare mit angenähert gleicher Schwingungsdifferenz finden; damit man sie aber als zusammengehörige Paare auffassen kann, müssen sie sich auch gleichartig verhalten, gleiche Intensität, bestimmtes Verhältnis der Intensitäten beider Komponenten oder gleichen Zeemaneffekt zeigen. Außerdem müssen, wenn solche Differenzen aufgesucht werden sollen, sehr genaue Messungen vorliegen. Paulson benutzt aber die ungenauen älteren Messungen, meistens die von Exner und Haschek, die nur mit einer Genauigkeit von 0,02 Å gemessen haben; er nimmt auch oft für dasselbe Paar Messungen verschiedener Beobachter, wodurch natürlich das

Ergebnis erst recht unzuverlässig wird. Ich habe die von Paulson aufgestellten Paare an meinen Messungen nachgeprüft.

Der mittlere Fehler ist bei mir im allgemeinen nicht größer als 0,005, wie aus den folgenden Einzelmessungen zu erkennen ist:

4468,093	4468,096	4468,092
68,285	68,290	68,285
70,519	70,523	70,518
71,666	71,666	71,661
72,051	72,056	72,051
347	349	349
579	577	578
73,189	73,193	73,193
74,568	74.570	74,570
661	662	667
75.627	75,628	75,627
76,809	76,809	76,813

Der Fehler für die Differenzen ist dann höchstens 0,01, und daraus habe ich die Fehlergrenzen für die Schwingungszahlen berechnet. Aus meinen Messungen ergibt sich:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Differenz	Fehlergrenze
3798,257 3864,115	26327,87 25879,15	448,72	0,06
4326,146 4411,573	23115,26 22667,65	447,61	0,05
4609,902 4707,276	21692,44 21243,71	448,73	0,05
3158,156 3170,342	31664,05 31542,34	121,71	0,10

Die beiden folgenden Paare von Paulson habe ich nicht gemessen.

2775,389 2784,981	36030,99 35906,89	124,10	0,13
4107,479 4232,602	24345,83 23626,13	719,70	0,03
4149,580 4277,246	24098,82 23379,52	719,30	0,03
3363,700 3447,125	29729,17 29009,68	719,49	0,08
2701,402 2923,383	37017,82 34206,94	2810,88	0,13
2684,134 2903,055	37255,96 34446,47	2809,49	0,13

Bei solchen Unterschieden kann wohl von konstanter Schwingungsdifferenz keine Rede sein, und es ist daher auch nicht nötig,

diese Paare auf Intensitätsverhältnisse und Zeemaneffekt zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Bonn, dessen großes Rowlandsches Konkavgitter mit 20000 Furchen pro inch und einem Krümmungsradius $\varrho = 6{,}34$ m mir für die Spektralaufnahmen zur Verfügung stand. Ich benutzte die Abneysche Aufstellung, bei der nur der Spalt beweglich ist. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die mit 150 Volt Spannung und einer Stromstärke von 5 bis 6 Amp. brannte. Zur Beleuchtung des Gitters wurde nur der mittlere Teil des ungefähr 10 mm langen Bogens verwendet; das Pollicht wurde durch eine vor den Spalt gestellte, schwalbenschwanzförmige Blende abgeblendet. Als Elektroden benutzte ich zu einigen Aufnahmen Kohlenstäbe, von denen der untere, positive, ausgebohrt und mit Molybdänicum metallicum aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt gefüllt wurde, in den meisten Stellungen aber Kupferelektroden, die aus einem ungefähr 1 mm starken, aufgerollten Kupferblech hergestellt wurden; in diese Röhre von ungefähr 5 mm innerem Durchmesser, in die von unten ein Kupferdorn gesteckt wurde, füllte ich Molybdänpulver ein. Mit diesen Elektroden brannte der Bogen zwar ziemlich schwer an und löschte oft aus, namentlich, wenn die Spannung nachließ; aber die störenden Kohle- und Cyanbanden traten nicht auf. Als Vergleichsspektrum diente das Eisenspektrum, das in der bekannten Weise auf die obere Hälfte der Platte geworfen wurde.

In jeder Stellung machte ich mindestens zwei Aufnahmen, eine mit kurzer und eine mit längerer Belichtungsdauer; je nach der photographierten Stelle des Spektrums schwankte die Belichtungsdauer für Molybdän zwischen 5 Minuten und $2^1/_2$ Stunden, für Eisen zwischen 3 und 50 Minuten. Von einer Stellung zur andern wurde der Spalt nur so weit verschoben, daß die Platten sich ungefähr zur Hälfte überdeckten, so daß jede Linie auf zwei Platten in zwei verschiedenen Stellungen gemessen werden konnte. Die Platten stimmten im allgemeinen gut überein; nur zwei Stellungen, in denen die Aufnahmen einige Monate später gemacht waren als die übrigen, stimmten zwar untereinander gut überein, zeigten aber gegen die übrigen Platten eine konstante Differenz, die ich darauf zurückführte, daß vielleicht beim Einführen des Schiebers die Kassette eine Erschütterung erlitten hatte, so daß das Eisenspektrum gegen das Molybdänspektrum verschoben erschien. Um

festzustellen, auf welchen Platten eine solche Verschiebung eingetreten war, machte ich noch eine Aufnahme, bei der Eisen und Molybdän gleichzeitig in den Bogen gebracht wurden; denn nur dadurch ließ sich der Einfluß von Erschütterungen beim Einführen des Schiebers ausschließen. Da mir das Gitter damals nur so kurze Zeit zur Verfügung stand, daß eine Neujustierung in den zweifelhaften Stellungen nicht möglich war, benutzte ich die gerade vorhandene Justierung, bei der in 2. Ordnung von $\lambda = 5700$ bis $\lambda = 6200$ photographiert war, und machte hier eine Kontrollaufnahme in der 3. Ordnung; die 4. Ordnung wurde durch eine Glaslinse abgeblendet. Es ergab sich, daß die große Mehrzahl meiner Platten richtig waren und nur in den letzten Stellungen die Molybdänlinien gegen das Eisenspektrum[9]) durchschnittlich um 0,014 Å nach rot verschoben waren.

Die sehr zahlreichen Molybdänlinien sind im allgemeinen scharf; die meisten von ihnen sind einfach. Doch habe ich, wie auch Weigand, eine Anzahl von Doppellinien gemessen, die oft so eng liegen, daß es zweifelhaft ist, ob es sich um Doppellinien oder um Umkehrlinien handelt. Im Gegensatz zu Weigand, der wohl manche solarisierte Linien, aber keine wahren Umkehrlinien beobachtet hat, habe ich auf meinen Platten auch deutlich erkennbare Umkehrlinien festgestellt.

Die Messungen wurden ausgeführt auf den beiden Teilmaschinen des Physikalischen Instituts, die nach Kaysers Angaben von Woltz in Bonn hergestellt und im Handbuch der Spektroskopie[1]) I eingehend beschrieben sind. Es wurde interpoliert zwischen zwei Normalen, unterhalb $\lambda = 2373$ nicht gemessen. Jede Linie eines Intervalls wurde bei jeder Messung viermal mit dem Fadenkreuz des Mikroskops zur Deckung gebracht, je zweimal von links und von rechts kommend, und der Mittelwert aus diesen vier Einstellungen genommen. Jedes Intervall wurde mindestens zweimal gemessen, manche Linien bedeutend öfter. Bei scharfen Linien ergaben die verschiedenen Messungen nur eine Differenz von wenigen Tausendstel Å; bei unscharfen, besonders bei nach einer Seite abschattierten Linien waren die Differenzen allerdings manchmal größer; bei sehr unscharfen Linien habe ich in den folgenden Tabellen nur die zweite Dezimale angegeben. Mitgemessene Linien von Eisen, Kupfer, Mangan und andere Verunreinigungen, die in einer besonderen Tabelle zusammengestellt sind, stimmen mit früheren Messungen nach internationalen Normalen überein. Nur einige unscharfe Cu-Linien

wiesen bedeutendere Abweichungen von den von Hasbach[10]) gefundenen Werten auf.

In den folgenden Tabellen stehen in der Spalte neben den Wellenlängen der Linien Angaben über Intensität und Aussehen der Linien; u bedeutet unscharf, U sehr unscharf, r unscharf nach rot, v unscharf nach violett, R umgekehrt.

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2302,07	1	—		—		2435,968	1
04,39	1	—		2437,79	1	—	
15,06	1	—		—		41,644	5 R
18,62	1	—		44,3	1 u	—	
20,85	1	—		53,4	1 u	—	
23,30	1 u	—		54,1	1 u	—	
26,02	1	—		54,3	1 u	—	
26,12	1 u	—		55,05	1	—	
30,58	1	—		57,50	1	—	
31,03	1	—		57,68	1	—	
32,26	1 u	—		58,80	1	—	
32,36	1 u	—		65,65	1	—	
37,79	1	—		69,16	1	—	
40,55	1	—		72,05	2	71965	2
41,47	1	—		74,78	1	74,707	1
41,63	1	—		81,89	2	81,810	1 u
49,88	1	—		85,38	1	85,308	1 u
51,39	1	—		97,70	1	—	
52,69	1	—		97,85	1	—	
54,58	1	—		97,97	1	—	
55,32	1	—		98,37	1	—	
64,50	1	—		2505,20	1	—	
72,18	1 u	—		08,74	1	—	
72,37	1	—		09,65	1	2509,573	1
73,20	1 u	—		13,40	1	—	
80,53	1	—		14,69	1	—	
83,60	1	—		15,71	1	—	
87,25	1	—		17,50	1	17,471	1
89,30	1	—		17,89	1	—	
94,85	1	—		18,35	1	—	
95,34	1	—		24,32	1	—	
97,68	1 u	—		24,94	2	24,822	1
98,17	1 u	—		29,23	1	—	
2403,69	1	—		29,94	1	—	
05,95	1	—		36,95	1	—	
08,49	1	—		38,56	1	38,460	2
15,40	1	—		40,58	2	40,461	1
16,63	1 u	—		42,80	1	42,673	1
16,95	1 u	—		42.88	1	—	
20,35	1	2420,278	1	43,46	1	—	
20,63	1	20,764	1	45,43	1 u	—	
20,79	1	—		48,35	3	48,240	2
—		21,735	1	49,35	1 u	—	
29,70	1	29,514	1	50,29	1	—	
30,53	1	30,449	1	50,94	2	50,858	1 u
30,65	1	—		—		51,357	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2552,97	1	—		2637,45	1 u	—	
53,77	1	—		37,58	1 u	—	
59,03	1	—		38,40	2	2638,308	3
61,77	1	—		38,83	2	38,765	3
64,85	1	—		39,44	1	—	
67,16	2	2567,061	1	40,37	1	40,281	1
72,46	3	72,344	2	41,11	3	40,993	2
73,44	1	—		43,89	1	—	
74,51	1	—		44,43	2	44,357	2
78,84	2	78,775	1	45,86	1	—	
79,51	1	—		46,56	2	46,491	2
82,26	2	82,166	2	47,34	1	47,252	1
82,35	1	—		49,33	1	49,251	1
86,02	1	—		49,56	2	49,465	5
92,07	2	91,985	1	50,78	1	—	
93,72	1	—		53,45	2	53,355	1
93,80	1	—		55,13	3	55,036	5 u
94,10	1	—		56,00	1	55,937	1
95,50	2	95,412	1	56,54	1	—	
96,85	1	96,780	1	56,63	1	—	
97,33	1	97,238	1	58,18	2	58,116	2
97,44	1	—		58,98	1	—	
97,75	1	—		60,67	2	60,578	2
99,75	1	99,647	1	62,92	1	—	
2600,47	1	—		63,44	1	—	
01,47	1	—		65,18	2	65,098	1
01,80	1	2601,699	1	65,59	1	—	
01,90	1	—		66,84	1	—	
02,90	1	02,806	1	70,41	2	70,327	1
03,42	1	—		71,5	1 u	—	
05,17	1	05,087	1	71,99	1 u	—	
07,48	2	07,384	2	72,95	2	72,848	2
08,97	1	—		73,36	2	73,276	1
10,35	1	—		73,94	1	—	
11,30	2	11,209	1	78,75	1	78,672	1
11,75	1	—		79,93	3	79,857	5
12,41	1	—		81,50	1	—	
13,20	2	13,095	2	81,65	1	—	
13,84	1	—		82,72	1	82,628	1
15,47	2	15,399	1	83,34	2	83,240	2
16,02	1	—		84,24	2	84,153	3
16,85	2	16,792	1	85,70	1 u	—	
17,92	1	—		86,02	1 u	—	
19,43	1	19,348	1	88,08	2	87,997	1
20,95	1	—		88,73	1	88,647	1
21,19	2	21,080	1	89,28	1 u	—	
27,65	2	27,558	1	90,84	1	—	
28,81	2	28,747	2	91,93	1 u	—	
29,03	1	28,965	1	92,28	1 u	—	
29,94	2	29,852	3	92,74	1 u	—	
31,59	1	31,508	1	93,16	1	93,048	1
34,84	1	—		93,65	1	—	
34,94	1	—		96,15	2	96,077	1
35,29	1	—		97,90	2	97,808	1
35,66	1	35,572	1	99,18	1	—	
36,75	2	36,674	1	2700,30	2	2700,215	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2700,83	1	2700,758	1	2752,26	1	—	
01,16	2 d?	01,033	1	54,45	1	2754,301	1
01,53	2	01,420	2	55,46	1	55,374	1
02,72	1	—		56,21	1	56,075	1
02,88	1	—		56,36	1	—	
03,10	1	—		57,19	1	—	
05,33	1	05,251	1	58,40	1	—	
06,20	2	06,118	1	58,75	1	58,640	1
—		06,514	1	59,37	1 u	—	
09,33	1	09,247	1 u	59,69	1	59,590	1
09,62	1	—		60,12	1	60,010	1
10,84	1	10,745	1	61,65	2	61,537	2
12,04	1 u	—		62,83	2	62,703	1
12,80	1 u	—		63,15	2	63,029	1
13,17	1 u	—		63,71	2	63,624	2
13,57	1	13,515	1	64,05	2	63,936	1
15,24	1	15,179	1	65,20	1	—	
15,65	1 u	—		66,36	2	66,261	1
17,20	1	17,170	1	—		66,404	5 u
17,40	1	17,360	2	66,84	1	66,725	1
17,84	1	—		67,34	1	67,228	1
18,73	1	—		68,20	1	—	
20,26	2	20,188	1	68,97	1	68,867	1
24,49	1 u	24,351	1	69,92	1 u d	69,766	1
25,23	2	25,155	2	71,46	1	71,366	1
26,04	1	25,954	1	71,88	1 u	—	
26,71	1	—		—		73,782	1
27,05	1	26,984	1	73,99	2	73,880	1
28,40	1	—		74,53	1	74,403	1
28,79	2	28,711	1	75,52	2	75,408	3
29,20	2	29,137	1	75,62	1 u	75,552	1
29,75	2	29,692	1	77,90	2 d?	77,750	1
32,94	2 v	32,887	2	—		77,864	1
33,31	1 u	33,239	1	79,57	2	79,484	2
33,46	2	33,394	1	80,15	2	80,045	3
33,90	1	33,841	1	81,13	1	81,003	1
35,21	1	35,164	1	83,24	1	83,141	1 U
35,74	1	—		84,15	1	84,016	1
35,95	1	—		85,10	2	84,999	2
36,99	1	36,964	1	86,19	1	—	
37,39	1	—		87,94	2	87,841	2
37,95	1	—		89,01	2	88,918	1
41,05	1	—		89,21	1	89,138	1
42,47	1	—		90,15	1	90,020	1
42,72	1	—		90,45	2	90,317	1
43,15	1	43,072	1	93,08	2	92,971	1
43,25	1	—		96,18	1	—	
43,79	2	43,716	1	96,91	1	—	
45,17	2	45,093	1	—		97,937	1
45,46	2	45,391	1	98,10	2	98,024	1
46,41	1	46,307	1	98,81	1 u	—	
46,96	1	—		—		2801,474	1
48,56	1	48,502	1	2801,62	2	01,545	1
50,25	1	—		02,48	1	02,365	1
50,90	1 u	—		03,25	1	03,142	1
51,59	2	51,473	1	03,8	1 u	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2806,20	1 u	—		2848,31	2	2848,236	5
07,45	1	2807,366	1	—		48,376	1
07,85	2	07,761	3	49,44	2	49,378	2
08,49	2	08,382	1	50,89	1	50,784	1
09,50	1	—		50,96	1	50,892	1
10,05	1	09,962	1	51,29	1	51,176	1
10,53	1	10,444	1	—		52,126	2
10,76	1	—		53,01	1	—	
11,60	1	11,517	1	53,28	1	53,229	1
12,2	1 u	—		54,95	1	54,870	1
14,15	1 u	—		56,15	1 u	—	
15,64	1	15,546	1	56,50	1 u	—	
15,99	1	15,916	1	56,65	1 u	—	
16,27	2	16,163	5	56,90	1 u	—	
17,02	1	—		—		58,239	1
17,56	2	17,446	1	—		58,737	1
—		17,504	1	59,21	1	—	
18,39	1	18,306	1	59,64	1	59,575	1 u
—		18,965	1	60,50	1 u	—	
20,75	1	20,634	1	62,90	1	62,843	1
22,17	1	22,040	1	—		63,328	1
22,55	1	22,435	1	63,90	1	63,812	1
22,97	1	22,869	1	64,39	2	64,315	1
23,39	1	—		64,74	2	64,657	1
24,50	1	—		65,18	1	65,116	1
25,76	1	—		65,67	1	65,623	1
26,11	1	26,000	1	66,74	1	66,697	1
26,30	1 u	—		67,12	1	67,058	1
26,63	2	26,556	5	69,67	2	69,576	1
26,81	1	26,749	1	70,26	1	70,185	1
27,83	1 u	27,749	1	71,01	1	70,918	1
28,05	1 u	—		71,28	1	71,195	1
28,88	1	—		71,60	2	71,516	5
29,90	1	29,794	1	71,98	1	71,902	1
—		29,805	1	72,95	1 u	72,888	1
30,00	1	29,946	1	73,74	1	73,648	1
31,10	1	—		76,61	1	76,542	1
—		31,375	1	76,98	1	76,901	1
32,10	1	31,968	1	78,45	1	78,387	1
34,51	1	34,403	1	79,14	1	79,049	1
34,88	1	—		81,82	1	—	
35,45	1	35,334	1	82,66	1	82,553	1
36,01	1	35,913	1	84,70	1 u	—	
36,09	1	—		85,86	1	85,739	2
37,07	1	36,967	1	86,70	2	86,607	2
37,44	1	—		87,72	1	87,624	1
38,01	1	37,910	1	88,64	1	88,535	1
38,61	1	—		88,73	1	—	
39,68	1	39,588	1	89,98	1	89,842	1
—		39,984	2	90,6	1 u	—	
41,37	1	—		91,12	2	91,005	5
42,25	2	42,152	2	91,40	1	91,274	1
42,48	2	42,370	1	92,70	1	92,572	1
43,00	1	—		92,97	1	92,814	2
43,83	1	—		93,36	1	93,230	1
44,50	2	44,392	2	94,59	2	94,457	3

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2895,10	1	2894,954	1	2942,97	1	2942,856	1
96,56	1 u	96,439	W 1 ?	—		44,215	2
97,07	1	96,978	1	44,81	1	—	
97,74	1	97,634	2	—		44,823	1
98,49	1	—		45,50	1	45,432	1
98,76	2	98,653	2	45,76	2	45,674	3
99,15	1 u	—		46,13	2	46,012	2
2900,46	1 u	—		46,51	1	46,422	1
00,87	1 u	2900,796	1	—		46,985 W ?	1
02,34	1	02,250	1	—		47,283	1
02,73	1	02,635	1	—		50,958	1
03,18	1	03,071	2	51,57	1	51,449	1
05,36	2	05,271	3	53,67	1	53,563	1
06,15	2	06,067	1	—		54,168	1
07,21	1	07,121	1	—		55,839	1
07,60	1	—		56,18	1	56,057	2
07,88	1	07,790	1	—		56,664	1
08,26	1	08,168	1	—		56,910	1
09,20	2	09,124	5	57,90	1 u	57,748	2
11,87	1 u	11,776	1	—		57,854	1
12,00	2	11,924	5	—		58,022	1
—		13,339	1	—		58,626	1
13,61	2	13,528	2	59,61	1	59,477	1
15,36	1	15,266	1	59,97	1	59,807	1
15,46	1	15,386	2	60,40	1 u	60,241	1
16,19	1	16,112	2	61,45	1	61,316	1
18,49	1	—		63,04	1	62,886	2
18,95	1	18,835	3	63,94	1	63,797	3
19,30	1	19,213	1	—		64,350	1
19,47	1	19,385	1	65,07	1	64,963	1
—		20,269	1	65,40	1	—	
22,00	1 u	21,901	1	—		66,697	1
—		23,229	1	70,22	2 (Fe)	—	
23,51	2	23,398	5	—		71,568	1
24,40	1	24,326	1	—		71,914	1
24,88	1	—		72,74	1	72,615	2
25,48	1	—		73,10	1	72,968	2
—		30,068	1	75,53	1	75,401	1
30,54	3	30,404	2	75,65	1 u	—	
—		30,504	5	77,39	1	77,268	2
—		30,772	1	77,60	1	77,477	1
31,20	1	31,085	1	—		77,768	1
32,20	1	32,091	1	78,40	2	78,285	2
—		33,422	1	79,43	1	—	
34,40	2	34,300	5	—		79,699	1
34,96	1	34,841	1	80,00	1 u	79,865	1
35,28	1 u	35,192	1 v	80,72	1 u	—	
36,59	1	36,507	2	81,68	2	81,519	2
37,75	1	37,668	2	82,26	1	82,132	1
—		38,304	1	83,17	1	83,043	1
38,87	1	—		83,97	2	83,800	1
40,14	1	40,023	1	85,30	1	85,163	1
—		40,102	1	—		85,454	1
41,09	1	40,981	2	85,96	1	85,844	1
—		41,226	1	—		86,159	1
—		42,592	1	88,04	2	87,925	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2988,35	2	88,231	1	3043,97	1	3043,903	1
88,80	2	88,683	1	44,80	1	44,733	1
89,92	2	2989,806	1	45,13	1	—	
92,44	1	—		45,30	1	45,236	1
92,96	1	92,847	1	46,90	1	46,812	2
93,66	1	93,520	1	47,16	1	47,123	1
96,65	1 u	—		47,40	2	47,319	2
97,54	1	—		47,94	1	47,824	1
98,26	1	98,150	1	49,43	1 u	—	
—		98,390	1	—		49,695	1
3000,34	1	3000,240	1	50,33	1 u	50,220	1
00,55	1	—		—		50,821	1
01,00	1	—		52,65	1	52,564	1
01,06 Fe?	1	—		53,13	1	—	
01,55	1	01,449	1	53,40	1	53,299	1
02,34	2	02,220	2	53,74	1	53,629	1
02,86	1	—		55,40	2	55,325	2
03,29	1	03,179	1	55,84	1	—	
04,26	1	—		56,82	1	56,744	1
—		04,462	1	57,66	2	57,560	1
07,80	1 u	07,726	1	58,69	1	58,600	1
08,23	2	—		59,80	1	59,704	1
—		09,143	2	—		60,374	1
09,75	1 u	—		60.89	1	60,783	1
10,39	2	10,276	1	61,07	1	—	
11,66	1	11,570	1	61,71	2	61,595	1
13,51	2	13,399	1	62,55	1	62,450	1
13,90	3	13,761	3 u	64,40	3	64,277	2
—		13,944	1	64,6	1 u	64,555	1
—		14,606	1	65,18	3	65,044	3
14,80	2 d?	14,694	1	66,50	1 Va?	66,408	1
—		14,783	1	—		67,653	1
16,88	1	16,782	1	68,11	2	68,003	2
—		17,455	1	68,75	1	68,651	1
—		21,555	1	69,13	2	69,062	1
—		22,616	1	69,61	1	69,516	1
23,12	2	23,003	1	69,90	1	69,796	1
23,80	1	—		70,09	1	69,970	1
25,11	2	24,005	1	71,03	2	70,900	1
27,86	1	27,779	1	71,55	2	71,441	2
31,30	1	—		73,50	1	73,383	1
32,65	1 u	32,558	1	74,50	3	74,373	3
33,35	1 u	33,246	1	75,05	1	74,934	1
33,60	1 u	—		75,75	1	75,593	1
—		34,124	2	76,96	1	76,852	1
35,05	1 u	34,932	1	77,50	1	77,449	1
35,44	2	35,339	1	77,78	1	—	
36,40	2	36,315	1	78,10	1	—	
38,87	1	—		78,37	1	78,279	1
—		39,146	1	80,00	2	79,892	1
39,91	2	39,831	1	80,52	2	80,409	1
41,81	2	41,701	5 r	—		80,637	1
43,06	1	—		81,27	1	81,163	1
43,14	1	—		82,06	1	81,958	1
—		43,460	1	84,35	1	84,246	1
43,80	1	43,707	1	85,71	3	85,620	5

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3086,47	1	3086,368	1	3123,73	1	3123,613	1
86,98	1	—		25,15	1 u	25,034	1
87,73	2	87,625	2	27,13	1 u	—	
—		88,130	1 r	28,98	1	—	
88,44	1	88,322	1	29,45	1	—	
—		88,702	1	31,33	1 u	31,201	1
89,24	2	89,133	2	32,70	30 R	32,591	10 R
89,84	2	89,710	2	—		33,398	1
90,76	1	—		33,95	1	33,839	1
91,96	1	91,844	1	34,63	1	34,563	1
92,21	2	92,081	1	35,69	1	35,606	1
92,83	2 (Al)	—		36,00	2	35,896	1
93,49	1	—		—		36,411	1
93,80	1	93,688	2	36,52	2	36,473	1
93,93	1	—		36,86	2	36,748	1
94,80	3	94,664	2	37,95	1 u	37,849	1
95,81	1	95,704	1	38,45	1	38,361	1
97,31	2	97,213	1	38,80	1	38,718	1
97,50	1 u	97,391	1	39,97	2	39,876	1
—		97,699	1 u	40,75	1	40,641	1
98,57	1	98,472	1	42,86	2	42,755	1 u
99,27	1	99,158	1	43,13	1	43,053	1
99,66	1	—		44,01	1	43,905	1
3100,04	2	—		44,42	2	44,339	1
01,00	2	3100,876	1	44,70	1	44,612	1
—		01,217	1	44,92	1	44,807	1
01,45	3	01,345	2	45,37	2	45,290	1
02,00	1	—		45,99	2	45,913	1
04,02	1 u	—		46,78	2	—	
04,15	1 u	—		47,44	3	47,350	3
04,51	1	04,390	1	48,12	1	48,043	1
06,46	2	06,342	3	51,79	1	51,628	1
—		06,458	1	52,93	2	52,815	1
07,00	1 u	—		55,07	1	—	
07,35	1	07,253	1	55,35	2	55,189	1
08,10	1	—		55,76	2	55,648	1
08,20	1	—		56,61	2	56,506	1
10,75	1	10,651	1	57,12	1 u	56,832	1
11,34	2	11,231	1	58,28	10 R	58,156	5 R
12,23	1	12,125	5 u	59,05	1	58,943	1
13,12	1	—		59,45	2	59,343	1
—		13,480	1	60,37	1	—	
13,8	1 u	—		60,60	1	60,498	1
15,00	1	14,881	1	62,12	1	62,064	1
15,43	1	15,228	1 u	62,81	1	62,601	1
15,83	1	15,734	1	62,93	1	62,812	1
16,18	1	16,097	1	63,42	1	63,289	1
16,80	1	16,362	1	64,01	2	63,900	1
17,64	1	17,542	1	64,63	3	64,526	3
18,89	1	18,811	1	66,90	1 u	66,774	1
19,93	1	19,814	1	67,30	1 u	—	
20,85	1	20,668	1	67,72	1 u	67,585	1
22,14	1	21,997	2	68,09	1	67,984	1
22,87	1	22,761	1	69,29	1	69,158	1
23,16	1	23,037	1	70,46	20 R	70,333	10 R
23,49	1	23,368	1	71,50	1	71,368	1 u

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3172,15	1	3172,020	1	3210,77	1 d	10,650	1
72,50	2	72,364	1	11,12	2	10,962	3
72,89	2 d?	72,735	2	11,66	1	—	
—		72,837	1	12,76	2	12,586	1 u
—		74,423	1	13,47	2	3213,313	1
74,80	1	74,672	1	14,59	2	14,434	1
—		75,030	1	15,20	2	15,071	5 r
75,64	3 d	75,582	2	15,42	1	15,278	1 u
76,40	1	—		16,57	1	—	
76,93	2	—		16,90	1	16,775	1
78,02	2	77,901	1	18,65	2	18,506	1 u
79,44	2	79,321	1 u	19,40	1	—	
79,90	2	79,776	1	19,63	1 u	—	
80,53	1	—		21,01	2	20,855	1
80,95	1	—		21,89	2	21,734	5
82,11	1	81,981	1	23,64	2	23,491	1
83,15	2	83,029	3	24,55	1	—	
83,44	1	83,315	1	26,91	1	—	
84,17	1 u	—		28,36	3	28,206	3 r
84,55	1 u	84,397	1	28,82	1	—	
84,71	2	84,570	1 r	29,06	1	—	
85,23	2	85,098	5 r	29,93	3	29,795	2 r
85,82	2	85,705	2 u	30,65	1	—	
86,49	1	—		30,92	1	—	
87,39	1	—		31,25	1	—	
87,77	2	87,582	1	—		31,423	1 u
—		87,679	1	—		31,541	1
88,20	2	88,092	1	32,40	1	—	
88,51	2	88,399	1	32,75	1	—	
89,37	1	89,287	1	32,87	1	—	
89,88	1	—		33,33	4	33,135	3 r
90,36	1	90,223	1	34,30	1	34,176	1
91,15	1	91,019	1	35,00	1	—	
91,64	1	—		35,54	2	35,382	3
92,24	1	—		36,00	1	—	
92,92	2	—		36,54	1	—	
94,11	20 R	93,969	10 R	37,21	4	37,07	3 r
—		94,09	3 u	38,13	2	37,984	1
94,99	1	94,872	1 u	39,86	1	—	
95,33	1	—		40,63	2	40,492	2 r
96,09	2	95,954	3	40,82	1	40,712	1
96,70	1	—		41,56	1	—	
97,30	1	97,176	1	44,62	2	44,470	1
98,53	1	—		45,07	1	—	
98,99	2	98,849	1	46,09	2	45,923	1
3200,32	2	3200,210	1	46,45	1	—	
00,82	1	—		47,76	3	—	
01,02	2	00,890	1	49,33	1	—	
01,60	1	01,492	1	50,09	2	49,927	1
02,23	2	02,126	1	50,90	1	—	
—		04,297	1 u	51,49	1	51,360	1
05,39	2	05,212	3 r	51,81	2	51,646	1
05,70	2	05,535	1	52,08	1	—	
06,08	3	05,880	5 r	53,67	1	—	
08,98	10	08,838	10 u	53,94	1	—	
10,51	1	10,47	2 r U	—		54,593	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3254,83	2	3254,682		3287,90	1	—	
55,27	1	—		89,12	4	3289,016	10 r
55,92	1 u	—		—		89,185	1 u
56,34	3	56,209	5 r	90,00	3	89,839	2
56,85	1	56,849	1 u	90,58	1	90,542	1
58,83	1	—		—		90,695	1
59,30	2	59,160	2	90,99	4	90,823	5 u
59,69	1	59,539	1	91,74	2	91,594	1
60,33	1	—		92,45	2	92,314	1
60,65	2	60,486	2	—		92,48	U
61,33	1	—		—		92,825	1
61,96	1	61,800	1	—		92,963	1
—		62,354	2	93,82	2	93,659	1
62,80	3	62,624	3	94,00	1	93,848	1 u
63,20	1	—		95,00	2	94,850	2
63,99	2	63,830	2 r	95,33	1	95,18	1 u
64,59	3 d?	64,399	5	95,59	2	95,437	1
65,29	2	—		96,58	2	96,405	1
—		65,138	1	97,41	1	—	
—		66,028	1 u	97,70	1	97,547	1
66,32	2	66,158	1	97,81	1	—	
66,45	2	66,283	1	99,22	1	99,061	1
67,26	2	67,119	1 u	99,94	1	—	
67,77	1	67,637	1 u	3300,82	1	3300,685	1
68,33	2	—		01,85	1	01,713	1
71,04	3	70,895	3	02,6	1 u	—	
71,79	1	71,665	1	03,25	1	—	
—		72,543	1	03,51	3	03,344	3
73,00	1	—		04,08	1	03,94	1 u
73,20	1	—		04,39	3	04,226	3
—		73,964	10 R	05,72	3	05,564	4
75,70	1	—		06,10	3	05,907	2
76,17	1	76,072	1	06,80	2	06,653	1
76,49	1	76,33	1 u	07,28	3	07,124	5
76,95	1	—		—		08,791	1
77,26	1	—		09,54	1	—	
—		78,190	1 u	—		09,612	1 u
78,76	1	—		10,19	1	10,053	1
79,57	2	79,446	1	10,53	1	—	
80,41	1	—		10,94	2	10,774	3
—		80,683	5	11,50	1	—	
81,20	2	81,065	1 u	12,50	2	12,331	2
81,49	1	—		13,10	1	—	
—		81,467	1 u	13,50	1	—	
82,60	1	82,334	1 u	13,76	1	13,627	2
—		82,714	1 r	14,01	1	13,899	1
83,50	2	83,366	1	16,65	1	—	
84,38	1	—		—		17,223	1
84,71	1	—		18,20	1	—	
85,16	2	85,026	5	18,51	1	—	
85,50	2	85,354	5 r	19,35	1 u	—	
86,12	1	—		19,71	2	19,594	1
86,81	1	—		—		19,680	1
87,08	1	—		19,93	2	19,793	2
87,34	1	87,203	1	20,44	1	20,290	1
87,54	2	87,381	3 r	21,05	1	20,902	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3322,40	1	3322,302	1 u	3356,50	1	3356,463	3
23,29	1	—		57,82	1 u	—	
23,64	1	—		58,26	8	58,130	10
24,12	4	23,952	3	59,34	1	59,201	1
25,27	1	25,139	1	59,66	1	—	
25,47	1	—		—		59,814	U
25,84	4	25,682	10	61,52	4	61,371	10 r
26,27	1	—		61,99	1	—	
27,46	4	27,308	10 r	—		62,119	1
27,80	1	27,668	1	62,51	3	62,370	1
28,69	1	—		62,90	1	62,727	1 u
29,15	2	29,041	1	63,98	8	63,776	5 u
29,28	1	29,215	1	64,98	1 u	—	
—		29,639	1	65,51	1	—	
31,54	2	31,409	1	65,68	1	65,476	1 U
32,80	1	—		67,29	1	—	
33,06	1	—		67,50	1	67,404	1
33,48	1	33,342	1	67,75	1	67,636	1
35,11	1	34,967	1	68,10	1	67,964	1
35,22	1	35,084	1	68,26	1	—	
—		35,227	1 u	69,38	2	69,255	1
35,64	1	—		70,07	1	69,938	1
36,20	1	36,086	1	—	1	70,51	1 U
—		36,192	1 u	72,20	1	—	
36,66	2	36,511	1	73,05	1	72,922	1
—		36,565	1 u	73,27	1	73,131	1
37,58	1	—		73,95	2	73,820	1
38,26	1	—		74,74	1	—	
38,57	1	38,437	1	74,85	1	—	
39,50	1 u	—		74,95	1	74,911	1
—		39,523	1 u	75,35	2	75,226	2
40,34	3	40,174	5	75,76	2	75,651	2
42,02	1	—		76,88	1	76,783	1
—		43,076	1 u	77,05	1	—	
43,91	2	43,729	1	77,75	1	—	
44,90	6	44,750	10	78,31	2	78,198	2
—		45,348	1 u	78,59	2	78,462	1
45,69	1	45,583	1	—		79,758	1
46,55	1	46,412	2	—		79,971	10
—		46,853	1	80,20	5	—	
47,17	6	47,018	6	—		80,212	1
—		47,273	1	—		80,576	1
77,92	1	—		—		80,813	1
48,20	1	48,081	1 u	81,26	1	81,118	1
—		48,684	1	—		81,230	1 u
49,33	2	49,200	1	—		81,669	1 u
50,16	1	—		81,93	1	81,767	1
50,50	3 d	50,306	3	82,45	2	82,292	2
51,28	1	—		82,66	4	82,487	5
51,67	1	—		83,71	1	83,560	1
53,50	1	—		—		84,190	1 u
53,65	1	—		84,80	6	84,617	10 u
54,26	2	54,135	1	85,36	1	85,246	1
54,63	1	—		86,00	2	85,878	1
54,93	1	54,771	1	—		86,313	1 u
55,15	3	55,001	1	87,90	2 d	87,750	1

Exner und Haschek		Puhlmann	
3388,33	1	—	
88,56	1	3388,453	1
88,85	1	88,732	1
89,05	1	88,957	1
89,92	2	89,800	2
90,25	1 u	90,106	1
91,20	1	91,054	1
91,67	1	91,535	1
—		91,856	1
92,31	2	92,172	2
—		92,991	1
93,80	2	93,653	3
95,75	1	95,613	1
96,70	1	—	
96,96	1	96,827	1
97,10	1	—	
97,83	2	97,689	3
99,03	1	—	
3400,26	1	—	
02,41	1	—	
02,95	1	3402,657	1
—		02,808	1
03,48	2	03,354	1
04,50	4	04,348	2 u
04,99	1	04,872	1 u
05,33	1	05,207	1
05,75	1 u	—	
06,10	5	05,934	10 r
07,44	1	—	
07,73	1	07,642	1
08,75	1	—	
09,96	1	—	
11,23	1	11,196	1 u
12,16	1	12,025	1
12,43	1 u	—	
13,50	2	13,372	1
13,81	2	13,661	1
14,24	1 u	—	
14,91	1 Ni?	14,768	2
15,04	1	—	
15,40	1	15,280	1
15,75	1	15,641	1
16,16	1	—	
16,26	1	16,149	1
16,70	1	—	
16,80	1	16,716	1
17,63	1	17,520	1
18,48	1	18,347	1
18,69	3	18,523	8
19,09	2	18,961	1
19,82	1	—	
20,21	3	20,042	5
21,41	3	21,252	5
21,95	1	—	
22,47	2	22,313	4
23,15	1	—	

Exner und Haschek		Puhlmann	
3423,45	1	3423,321	1 u
—		23,716	1
24,74	2	24,603	4
24,92	2	24,759	5
25,32	2	25,138	1
—		25,201	1
25,64	2	25,482	3
26,15	2	26,007	3
26,93	2	26,794	3
27,65	1	27,502	1
28,05	2	27,906	1
28,99	1	—	
30,36	1	30,232	1
31,81	1	—	
33,05	2	32,876	2
—		33,087	1
33,55	1	33,385	2
34,20	2	34,054	10 u
34,64	1	34,506	1
34,92	3	34,792	6 r
35,40	1	35,262	1
35,57	3	35,453	2
37,00	1	36,898	1
37,34	4	37,216	8 u
38,97	2	38,874	5
39,22	1	39,120	1 u
39,32	1	39,234	1
39,66	1	39,561	1
39,96	1	—	
41,28	1	41,204	1 u
41,61	2	41,449	5
42,01	1 u	41,877	1
42,80	2	42,671? Fe?	
		676 Burns	2
43,42	3	43,269	5
45,13	2	45,042	1
45,36	2	45,265	1
—		45,411	1
45,90	1	45,813 Mn?	
		817 Fuchs	1
46,20	1	46,087	1
—		46,267	1
47,29	10	47,128	10 u
48,05	1	—	
48,34	1	—	
48,65	1	—	
—		48,859	1 u
—		48,973	1
49,20	4	49,079	5
49,73	1	49,643	1
49,98	2	49,860	2
50,98	1	50,811	1 u
51,90	2	51,757	3
52,74	2	52,610	3
53,52	1	—	
53,63	1	53,497	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3454,36	2	3454,230	2	3485,64	1	3485,482	1
54,64	1	—		86,10	2	85,929	3
56,27	2	56,158	3	87,47	1	87,336	1
56,53	4 d?	56,391	10	87,65	1	—	
—		56,524	2	89,56	1	89,424	1 u
57,50	1	—		90,44	1	90,261	1
58,27	2	58,157	1 v	91,30	1	—	
—		58,466	1	91,50	1	—	
—		59,064	1	—		91,770	1
60,05	2	59,926	Fe?	91,99	2 d	91,873	1
		922 Burns	3	93,00	1	92,827	1
60,39	2	60,231	1	93,09	1 Ni?	—	
—		60,627	1	93,48	2	93,337	2
60,92	3	60,785	5	95,14	1	—	
61,63	1	—		96,83	2	96,703	1
61,98	1	61,661	2	98,20	1	98,050	1
62,85	1	62,515	1	99,05	1	98,924	1
63,73	1	63,571	1	99,36	1	99,200	1
—		63,620	1	3501,46	1 u	—	
63,95	1	63,825	1	02,10	1 u	—	
64,94	1	—		02,50	1	3502,367	1
65,27	1	65,107	1	—		02,670	1
65,80	2	65,667	2	03,65	1	03,506	1
65,99	2	—		04,60	4	04,415	10
66,34	1	—		—		04,623	1 u
66,96	2	66,830	8	05,45	2	05,317	2
67,09	2	66,969	1	05,66	1 u	05,566	1
67,99	2	67,860	3	—		06,168	1
68,65	1	68,524	1 r	—		06,376	1 v
68,97	1	—		07,16	1	—	
69,07	1	—		07,44	1	07,292	1
69,36	2	69,224	3	08,25	3	08,117	5
69,76	1	69,639	1	08,60	1	—	
70,35	1	—		10,12	1	—	
70,70	1	70,565	1 u	10,92	2	10,780	1
71,07	2	70,927	2	11,93	1	—	
71,74	1	71,584	1	13,86	2	—	
—		72,553	1	14,36	1	—	
73,35	2	73,220	1	14,90	2	—	
74,10	1	—		15,27	1	15,057	2
74,35	1	—		15,91	1	—	
74,44	1	—		17,69	3	17,550	2
74,78	1	74,647	1	18,35	3	18,215	2
75,19	2	75,037	2	18,69	1	18,570	1
75,65	1 u	—		—		19,661	1
—		76,000	1 u	20,40	1	—	
76,96	1	—		20,73	1	—	
77,68	1	—		21,17	1	21,047	1
79,59	3	79,431	3	21,28	1	21,178	1
—		79,917	1	21,57	3	21,415	5
80,25	2	80,095	2	22,48	2	22,371	1
81,94	2	81,793	1	23,45	1	23,178	1
82,58	3	82,348	2	24,32	3	—	
—		82,402	1	24,74	3	24,651	2
83,81	2	83,677	2	—		24,978	3
84,02	2	83,844	1	25,62	3	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3526,06	1	3525,943	1	3560,26	2	3560,121	1
26,44	1	—		61,04	1	—	
26,66	1	26,544	1	61,33	1	61,169	1
27,49	1	—		61,42	1	61,268	1
28,87	1	28,628	u	—		61,367	1
29,50	1	—		61,81	1	61,660	1
30,94	1	—		62,25	2	62,106	2
31,41	2	—		62,96	1	—	
31,7	1 u	—		63,32	3	63,143	5
—		33,513	1	63,90	2	63,757	1 u
34,10	1	—		64,45	2	64,293	3
34,83	2	34,691	1	—		64,927	1
35,40	1	—		66,20	2	66,062	3 u
—		35,515	1	66,55	1 u	66,316	1
35,98	1	—		—		66,378	1
36,27	1	—		66,90	1	66,751	1
37,42	3	37,274	5	67,21	1	—	
39,05	1	38,928	1	67,64	1	—	
39,24	1	39,047	1	67,90	1	67,742	1
39,62	1	39,470	1	68,22	1	68,069	1
40,14	1	40,016	1	68,30	1	68,190	1
40,34	1	40,213	1	68,66	1	—	
40,59	1	40,461	1	69,04	1	—	
40,72	1	40,577	1	69,66	1	—	
42,30	5	42,171	3	70,33	1	—	
42,90	1	42,782	1	70,65	1	70,466	1
43,25	1	43,120	1	70,82	2	70,648	1
43,80	1 u	—		71,41	2	71,262	1
—		43,936	1	71,96	1	—	
44,74	1	—		73,69	1	—	
45,02	1 u	44,908	1	74,05	3	73,888	5
—		45,513	1	74,61	2	74,459	1
47,25	1	—		75,77	1	75,609	1
47,54	1	47,411	1	75,86	1	75,721	1
48,01	1	47,889	1	76,31	1	76,178	1
48,58	1 u	48,443	1 u	76,99	1	—	
48,85	1 u	48,729	1	77,52	1	—	
49,25	1	—		78,06	1	—	
51,10	1	50,966	1	78,34	1	—	
51,74	1	—		80,70	2	80,545	3
52,51	1	52,403	1	81,15	1	—	
52,86	2	52,720	2	—		81,804	2
53,99	1	—		82,02	4	81,886	1
54,34	2	54,195	1	82,47	1	82,313	1
55,56	2	55,440	1	82,83	1	—	
55,77	1	55,647	1	83,30	1	83,153	1
—		56,333	1	84,04		—	
56,84	1	—		84,41	2	84,262	1
57,09	1	—		85,70	1	85,577	1
57,60	1	57,459	1	86,19	1	—	
58,23	2	58,100	5	87,00	1	86,865	1
58,34	1	58,228	1	89,08	2	88,949	2
58,96	1	58,794	1	90,45	1	90,309	1
59,40	1	59,249	1	90,90	2	90,740	5
59,70	1	—		91,54	1	91,406	1
—		59,882	1	92,15	2	92,019	3

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3592,87	1	—		3635,25	2	3635,145	2
94,68	1	3594,551	1	35,58	3	35,430	10
94,98	1	94,873	1	35,73	2	35,612	1
95,20	1	—		36,95	1	—	
95,69	2	95,558	1 u	37,63	2	—	
95,82	2	95,708	1	38,32	2	38,210	2
96,25	1	96,118	1	38,60	1 u	—	
96,47	1	96,354	1	39,12	1	—	
97,00	1	96,870	1	39,66	1	—	
97,50	1	97,372	1 u	40,78	2	40,618	
99,02	3	98,888	5	—		40,915	1
99,65	1	—		41,11	2	40,987	1
99,95	1	99,836	1	41,54	1	—	
3600,40	2	3600,207	1	41,95	1	41,819	1
—		00,288	2	42,37	1	42,204	2
00,87	1	00,742	1	42,56	1	42,421	1
02,00	1	—		42,89	1	42,726	1
02,61	1	—		43,6	1 u	—	
03,11	3	02,944	5	44,45	1	—	
03,77	1 u	03,592	1	45,74	1 u	—	
03,87	1 u	03,727	1	47,01	1	46,873	1
04,22	2	04,076	2	—		48,381	1
04,70	1	04,570	1	48,77	2	48,606	2
05,17	1	—		50,34	1 u	—	
05,55	1 u	—		50,74	1	—	
06,40	1 u d	06,295	1	51,25	1	—	
07,55	1	—		51,52	2	—	
08,52	3	08,374	3	53,84	1	—	
09,65	2	—		54,04	1	—	
10,77	1	—		54,73	2	54,581	3 u
11,34	1	—		55,20	1	—	
12,16	2	11,998	2	—		55,862	1 u
12,61	2	12,458	2	57,52	3	57,361	5
13,51	2	13,383	2	58,30	1	—	
13,80	2	—		58,50	1	58,335	1
14,43	5	14,252	10	—		59,192	1
14,85	1 u	—		59,53	4	59,362	10
15,28	1	—		—		60,918	2
15,86	2	—		61,10	2	61,083	3
16,20	1	—		61,25	1	61,186	1 u
16,98	2	—		61,95	2	61,791	2
17,32	1	—		62,33	1	62,158	1
19,49	1 Ni?	—		63,16	2	62,994	3
21,78	1	—		63,45	2	—	
22,20	1	—		—		63,666	1
22,51	1	—		—		63,892	1
23,40	3	—		63,85	1	—	
24,62	3	24,466	10	64,14	1	63,968	1
24,77	3	24,620	2	64,48	2	64,311	2
25,16	1	—		64,99	3	64,804	4
25,80	1	25,670	3	—		65,105	1
26,36	3	26,186	5	65,90	2	65,705	1
28,50	2	—		—		65,749	1
28,81	2	—		66,87	2	66,724	1
29,42	3	29,308	3	67,12	2	66,940	2
33,0	1 u	—		67,47	1	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3667,84	1	—		—		3696,784	1
68,17	1	3668,010	1	3697,59	1	—	
68,46	1	68,303	1	98,31	1 u d	—	
68,66	1	68,497	1	98,68	1	98,530	1
69,51	2	69,348	1	99,26	1	—	
70,55	1	70,420	1	3700,19	2	3700,015	1
—		70,673	1	01,70	1	01,516	1
—		70,981	1	02,21	2	02,037	Fe?
—		71,185	1			032	Burns 1
71,81	1	—		12,35	1	02,181	1
72,05	1	—		02,69	2	02,489	Fe?
72,99	3	—				488	Burns 1
73,36	1	73,222	1	—		02,547	1
74,03	1	—		05,60	1 u	05,417	1
—		74,641	1	05,75	2	—	
75,05	1	—		07,33	2	07,170	2
75,53	2	75,359	1	08,20	1 u	—	
—		75,412	1	08,72	2	08,559	2
76,13	1	75,986	1 u	10,31	2	10,149	2 u
76,38	2	76,239	1	11,65	2	11,511	1
77,84	2	77,781	1	12,20	1	12,056	1
—		78,759	1	12,58	1	—	
79,12	1	—		13,10	2	12,950	2
79,36	1	79,228	1	13,61	2	13,474	2
80,34	1	80,214	1	14,70	2	14,559	2
80,81	4	80,687	5	15,35	1 u	15,170	1
81,02	1 u	—		—		15,270	1
81,45	1	—		15,80	3	15,654	3
81,70	1	81,554	1	—		15,756	1
81,88	1	81,724	2	16,20	2	16,076	3 u
82,10	1	81,955	1	—		16,769	1
—		82,428	1	17,00	2	—	
82,85	1	82,520	1	—		17,505	1
—		82,692	1	18,60	1	18,483	1
84,06	1 u	—		19,70	2	19,561	1
84,50	1	84,326	1	19,79	1	19,692	1
—		84,479	1	20,39	2	20,257	2
85,95	1	—		22,45	1	22,310	1
86,27	2	86,113	1	23,36	1	—	
86,74	1	—		23,65	2	23,506	5
87,14	1	86,965	1	23,95	2	23,815	2 u
88,13	1	87,966	1	24,47	1	24,320	1
88,45	1	88,307	1	25,32	1 u	25,225	1
89,11	2	88,974	2	25,70	2	25,560	3
90,29	1	90,120	1	—		25,816	1
90,78	2	90,592	3	26,39	2	26,227	3
92,25	2	92,081	2	—		26,321	1
92,80	2	92,645	Fe?	26,71	1	26,593	1
		645	Burns 1	28,41	2	28,295	1
—		93,099	1	—		28,341	1
—		93,236	1	—		28,398	1
93,53	2	93,373	3	28,61	2	28,499	1
94,78	1	—		—		29,537	1 u
95,13	4	94,941	8	30,68	1	30,560	1
95,69	1	—		31,78	1	—	
96,20	2	96,046	1	—		32,570	

Exner und Haschek	Puhlmann	Exner und Haschek	Puhlmann
3732,87 3	3732,712 2	3767,90 1	3767,730 1
—	32,805 3	68,80 1	68,626 1
33,15 2	33,027 2	68,90 1	68,738 1
—	33,408 1	69,28 1	—
33,85 1	33,747 1	70,16 1	—
34,47 2	34,372 2	—	70,354 1
35,74 1	35,620 2	—	70,451 3
36,03 1	35,908 2	70,64 5	70,517 8
—	36,043 1	71,60 1	71,426 1
36,29 1	36,177 2	72,12 3	71,955 8
38,02 2	37,907 5	—	72,396 1
39,00 1 u	—	72,99 2	72,826 5
39,26 1 u	—	73,52 1	—
—	39,770 1	—	73,831 1
40,67 1	40,569 1 u	—	74,700 1
40,93 1	40,765 2	75,80 1	75,644 1
—	40,973 1	76,25 1	76,100 1
41,25 1	41,125 1 u	76,71 1	76,547 1
—	41,239 1 u	77,19 1	—
42,41 2	42,287 5 r	77,50 1	77,356 1
43,94 1	43,807 1	77,86 1	77,726 2
44,24 1	—	78,10 1	77,967 1 v
44,51 2	44,366 2 u	79,64 1	—
45,07 1	44,942 1	79,91 2	79,772 5
45,55 1	—	80,79 1	80,620 1
46,04 2	45,902 (Fe)?	81,37 1	—
	900 Burns 1	81,78 3	81,597 10
47,34 2	47,190 3	82,35 1	82,187 1
48,65 2	48,486 3	82,84 1	82,677 1
51,35 2	51,203 3	—	83,478 1
52,10 1	51,941 1	83,69 1	83,531 1
52,52 1	—	84,60 1 u	—
52,76 1	52,603 1	85,18 2	85,036 3
53,75 1	—	85,66 2	85,519 2
55,29 2	55,104 1	86,11 1	—
—	55,164 1	86,33 1	—
55,66 1 u	—	86,52 1	86,365 1
55,98 1	55,838 2	88,39 2	88,260 3
56,48 1	56,358 1	92,27 1 u	—
—	57,851 1 u	92,47 1 u	92,326 1
58,69 2	58,524 3	—	92,513 1
59,75 1	59,610 1	93,78 2	93,624 3
60,20 1	—	—	93,746 1
60,28 1	—	94,59 2	94,430 2
61,04 2	60,884 3	95,46 1	95,303 1
61,92 2	61,759 2	—	95,402 1
62,23 1	62,098 1	95,92 1	95,763 1
62,95 1	—	96,18 1	96,047 1
63,50 2	63,356 5	96,44 1	96,271 1
—	64,011 1	96,85 1	96,689 1
64,59 1	64,432 1	97,20 1	97,035 2
65,19 1	65,035 1	97,46 1	97,306 1
65,40 2	65,224 3	98,41 50 R	98,259 50 R
65,72 1	—	—	98,661 1 u
65,90 1	65,737 1 u	—	99,198 1
66,55 1	66,396 1	3800,21 1	—

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3801,09	1	3800,940	1	3830,05	1	3829,914	2
02,00	3	01,846	10	30,19	1	30,057	2
02,31	1	02,175	1	30,52	1	—	
03,16	1	03,006	1	30,95	1	30,818	1
—		03,738	1	31,20	1	31,075	1
03,95	1	03,799	1	31,60	1	—	
04,66	2	04,524	1	31,90	1	31,765	1
05,22	1	—		32,24	2	32,119	5
—		05,929	1	—		33,086	1
06,11	2	05,995	3	33,3	1 u	33,177	1
06,84	1	—		33,88	5	33,757	10 u
07,12	1	—		34,75	1	34,642	1
07,53	1	—		35,10	1	34,981	1
07,75	1	07,660	1	35,43	2	35,315	1
08,01	1	07,861	1	—		35,657	1 u
08,76	1	08,628	1	36,66	1	—	
09,26	1 u	—		37,03	1	—	
10,27	1	10,136	1	37,99	1	—	
10,70	1	—		38,43	1	—	
10,95	1	10,822	1	39,33	1 u	—	
11,55	2	11,397	1	39,60	1	39,478	1
12,60	2	12,398	1	41,85	1	—	
—		12,481	3	42,10	1 u	—	
14,05	1	—		43,11	1	—	
14,25	1	—		44,03	1	43,900	1
14,65	1	—		44,35	1	—	
15,00	1	—		45,17	1	—	
15,21	1	15,064	1	45,57	1	45,331	1
17,30	1	17,179	1	46,09	2	45,961	5
17,49	1	—		46,28	2	46,181	1
18,14	1	17,969	1	47,40	3	47,252	10
18,39	1	—		—		47,708	1
18,81	2	18,669	2	48 42	3	48,302	8
19,17	1	19,015	1	49,16	1	—	
—		19,784	1	—		49,168	1
19,99	2	19,876	3	49,94	1	49,794	1
21,05	1	20,921	1	—		50,225	1
21,33	1	—		51,54	1	51,398	1
21,81	1	21,650	1	52,14	2	51,995	3
22,10	1	21,955	1	52,55	1	—	
22,46	1	—		52,67	1 u	—	
23,13	3	22,987	5	—		53,069	1
23,94	1	—		53,63	1 u	53,485	Mn?
24,31	1	24,175	1			489	Fuchs 1
24,94	1	24,781	1	54,75	1 u	—	
25,07	1	—		55,78		54,914	1
25,46	1	25,329	1	—		55,975	1
25,60	1	25,466	1	56,12	1	56,531	1
26,85	4	26,701	10	57,33	1 u	57,205	1 u
—		26,965	1	57,83	1	—	
27,30	2	27,160	5 r	58,46	1	58,320	1
28,35	1	—		—		61,751	1 u
28,55	1	—		—		61,839	1
—		28,604	1	62,65	1	—	
29,02	4	28,883	10	—		63,157	1
29,94	1	29,790	2	64,30	50 R	64,115	50 R

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3865,29	1	3865,154	1	—		3908,609	1
66,86	1	66,695	2	3909,70	1	09,547	2
66,94	1	66,792	1	11,25	1	11,044	1 u
—		67,158	1 u	11,35	1 u	11,092	2
67,81	1	67,674	1	12,11	1	11,949	2
68,60	1	68,434	1	12,29	1	12,126	1 u
68,96	1	68,810	1 v	12,70	1	—	
69,23	3	69,085	10	13,53	1	13,367	5 u
—		69,795	1	13,66	1	13,527	1
70,60	1	70,439	2	13,81	1	—	
70,77	1	70,597	2	15,19	1	15,016	1 u
—		71,016	1	15,56	2	—	
73,20	1	73,12	3 u	15,75	1	15,666	1
73,93	1	—		16,56	1	16,441	1 u
74,32	2	74,160	1	17,05	2	16,931	3
—		78,212	1	17,65	2	17,545	6
79,15	1	79,019	1	17,89	2	17,726	1
79,65	1	79,521	2 u	—		17,781	2
—		79,981	1	19,45	1	—	
83,10	1	82,955	1	—		20,082	1 u
—		83,466	1	21,06	1	20,925	1 u
—		84,885	1	21,47	1	—	
85,67	1	—		21,93	1	—	
86,98	3	86,825	1	22,46	2	22,326	3
87,84	1	87,674	1	22,81	1	22,660	1
88,11	1	87,960	1	23,90	2	23,752	3
88,35	2	88,182	3	24,76	1	24,617	1
—		88,759	1	—		25,191	1
89,00	2	88,873	1	26,33	1	—	
89,43	1	89,287	1	26,50	1	—	
90,12	1	89,954	1 u	26,57	1	—	
90,60	1	—		28,44	1	28,285	1 u
90,86	1	90,707	2	28,85	1	28,708	1
91,26	1	91,083	1	28,93	1	28,795	1
92,00	1 u	—		30,16	1	—	
92,45	1	92,297	1	31,54	1	31,410	1
93,50	1	93,319	2	32,75	1	—	
96,52	1	96,384	1 v	34,36	1	34,262	1
96,75	1	—		35,10	1	34,957	1 u
96,99	1	96,854	1	—		35,032	1 u
97,65	1	—		35,29	1	35,184	1
98,10	1	—		35,80	1	35,702	1
—		99,825	1	36,25	1	36,151	1
3900,38	1	3900,230	1	36,83	1	36,737	1
00,80	1	00,672	1	38,53	1	—	
—		01,005	10 R	38,84	1	38,731	1
01,93	3	01,775	10	39,35	1	39,147	1
02,45	1 u	02,303	1	39,60	1	39,505	1
03,11	30 R	02,968	50 R	40,46	1	40,33	1 u
—		03,719	1	41,63	1	41,487	1
04,64	1	—		41,90	1	41,764	1
04,95	1	04,759	1	42,30	1 u	—	
07,10	2	06,910	2	43,20	4	43,015	5
—		06,974	1	—		43,089	3
08,40	1	08,252	2	43,65	1	—	
08,53	1	—		44,86	1	44,514	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3945,39	2	3945,254	2	3985,89	1	3985,729	1
46,98	1 u d	46,888	1	86,43	3	86,289	2
47,30	2	47,178	1	87,15	1	—	
47,64	1	—		87,55	1	—	
48,76	1	48,652	1 u	90,10	1	89,933	1
50,40	1	50,264	1	91,56	1	91,400	1 u
51,15	2	50,992	3	—		91,865	1
51,49	1	51,348	1	92,05	1	—	
51,67	1	51,543	1	92,99	1	—	
52,43	1	—		93,23	1	93,059	1
52,70	1 u	—		94,12	1	93,945	1
53,15	1 u	—		94,51	1 u	—	
54,05	2	53,933	1	94,80	1 u	—	
—		55,016	1	95,65	1 u	—	
55,63	2	55,498	1	96,47	1 u d	96,258	1
—		57,466	1 u	98,45	1	98,287	1
57,78	1	57,658	1 u	—		4000,389	1
58,13	1	57,99	1 u	4000,62	4	00,503	2
—		58,150	1	01,87	1	—	
58,75	2	58,612	2	03,61	1	03,462	2
58,98	1	58,862	1	04,52	1 u	—	
59,49	1	—		05,04	1 u	—	
59,83	1	59,681	1	05,90	1	—	
60,10	1	59,961	1	06,21	2	06,051	1
—		61,510	3	06,85	1	—	
—		61,990	1	07,60	1	—	
62,25	1	62,116	1 u	08,20	2	08,054	1
63,68	1	63,536	1	08,94	1 Wo?	—	
64,15	1	63,990	1	09,53	2	09,368	2
65,04	1	—		10,30	1	10,137	1
65,46	1	—		11,86	1	—	
65,90	2	65,766	1	12,14	2	11,970	1 u
66,29	1	—		12,42	1	12,278	1
—		66,238	1	12,66	1	—	
—		66,530	1 u	12,95	1	—	
—		66,847	1	16,82	1	16,700	1
68,91	2	68,751	2	17,50	2	17,388	2
—		69,734	1	18,30	1 u d	—	
70,95	1	—		19,28	1	—	
71,13	1	70,969	1 u	—		19,789	3
73,14	1	72,953	1 u	20,60	1	20,460	1
73,94	2	73,773	2 r	20,80	1	20,668	1 u
74,09	2	73,928	5	21,15	2	21,020	2
—		74,193	1	24,23	3	24,097	5
76,10	2	75,957	1	25,37	1	25,238	1
76,75	1 u	—		25,64	1	25,490	2
78,05	1	77,908	1	26,15	2 r	26,102	1
79,37	1	79,229	1	27,05	1	26,924	1
80,36	2	80,209	1	28,76	2	28,647	3
80,86	1	80,711	1	28,99	1 u	—	
81,84	1	81,644 Ag?		29,68	1 u	—	
		641 Frings	1	30,05	1 u	—	
81,95	1	—		—		30,913	5
82,24	2	82,058	1	32,65	2	32,503	2
82,78	2	82,612	1	33,77	2	33,630 Mn?	
84,95	1	—				630 Fuchs	2

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4034,11	2	—		4078,51	1	—	
35,81	1	4035,666	1	79,27	1 u	—	
36,81	1	36,672	1	79,50	1	4079,347	1
37,46	2	37,308	2	—		79,424	1
37,92	2	37,787	3	81,62	5	81,446	10 u
38,23	3	38,093	5	81,95	2	81,774	3
39,14	1	—		—		82,36	1 u
40,79	1	—		82,70	1	—	
41,26	1	41,129	1	83,87	1	83,484	1
43,01	2	42,880	5	84,59	6	84,391	10 u
43,40	1	43,270	1	85,67	1	85,522	1 u
43,85	1	43,744	2	86,18	3	86,028	3
45,28	1 u	—		—		86,430	1
45,72	1 Wo?	—		87,63	1	—	
47,05	1 d	46,902	1 u	87,91	1	87,736	1 r
47,35	1	47,213	1	88,78	2 u	—	
47,70	1	47,573	1	89,89	1	89,736	1
49,75	1	49,623	1	90,57	1	—	
50,25	2	50,101	2	91,06	1	90,879	1
50,62	1	50,463 Zr?	1	93,33	1	93,163	1
51,35	1	51,185	1	94,61	1 d	94,344	1
—		51,552	1	—		94,475	1
52,10	1	51,936	1	95,46	1	95,32	1 u
52,45	1	—		96,61	1	—	
52,67	1 u	—		96,99	4	96,818	5
54,95	1	—		97,85	1	—	
55,73	1	—		98,34	2	98,185	Fe?
56,18	3	56,027	10			189 Burns	2
56,50	2	56,330	5	98,90	4	98,745	5
57,62	1 u	57,445	2	4102,34	5	4102,158	10
57,77	2	57,595	3	03,92	1	03,762	1
59,40	1	—		05,24	4	05,092	5
59,77	3	59,622	2	05,69	2	05,535	3
60,4	2 u	60,063	1 u	07,68	8	07,477	8 r
62,25	6	62,09	5 Ur	08,25	2	08,134	1
—		63,909	1	—		09,529	1
64,35	1	64,117		10,45	1	10,290	1
64,75	1 d	—		10,87	1	10,714	1 r
66,53	2	66,377	3	11,10	1 u	—	
67,13	1	—		11,96	1 u Va?	—	
67,86	1	67,732	1 u	12,29	1 u	12,124	1
—		67,869	1	13,76	1	13,609	1
69,00	1	—		15,09	2	14,937	3
—		69,559	1	16,1	1 u	16,062	1
—		69,890	8	16,45	1	—	
70,12	10	70,008	2	—		18,054	1 r
75,40	3	75,257	Mn?	19,11	3	18,968	2
		257 Fuchs	6	19,77	1	19,641	1 u
75,71	2	75,552	3	20,29	8	20,107	10
76,10	2	75,943	Fe?	20,85	1	—	
		940 Burns	2	—		22,167	1 u
—		76,131	1	22,55	1	—	
76,34	3	76,203	5	23,81	3	23,660	2
76,70	1	76,512	1 u	24,70	3	24,556	2
77,85	2	77,692	2	26,69	2	26,538	1 u
78,21	1	78,078	1	27,80	1	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4128,41	3	4128,296	5	4180,70	1	4180,505	1
28,98	2	28,843	1 u	81,25	3 u	81,056	1
29,84	1	—		83,26	1	—	
30,25	1	—		84,4	1 u	84,170	1 u
32,13	3	31,930	5	84,57	2 u	84,394	1
32,37	3	32,239	1	85,99	5	85,823	10
33,10	1	—		86,44	2	86,286	1
35,55	1 u	35,393	1 u	87,74	1	—	
37,10	1	—		—		88,207	1
38,35	1	38,197	1	88,49	10	88,337	20
38,70	1	38,548	1	90,18	3	90,007	1
39,68	1	39,530	1	90,65	1	90,416	1
—		41,493	2 u	92,37	1	—	
42,25	1	42,057	1	94,1	1 u	94,018	1
42,33	1	—		94,73	4	94,568	5
43,73	8	43,567	10	97,20	1	—	
45,75	1	45,626	3	97,53	1	—	
46,64	1	—		98,75	1 u	—	
47,90	1	—		99,77	1 u	99,661	1
48,45	1	—		99,97	1 u	99,844	1
48,85	1	48,694	1	4200,32	1 u	—	
49,12	3	48,957	5	00,72	2	4200,578	1
49,55	1	—		01,47	3 u	01,322	3
49,86	1	49,580	10 r	—		02,227	1
51,57	1	—		03,27	1	—	
52,07	2	51,889	1	04,86	2	04,616	1
53,36	1	—		05,98	3	05,812	2
55,49	4	55,300	5	07,38	1 u	07,259	1
55,76	4	55,588	5	07,55	1 u	07,409	1
56,95	2	—		07,68	1 u	07,565	1
57,58	4	57,410	5	08,96	1	08,784	1 r
58,20	2 u	58,091	1	09,84	1	09,658	1
60,43	1 u	60,262	1	10,50'	1	10,217	1
61,05	1	—		11,19	3	11,024	2
—		61,601	1	14,22	1	14,077	1 v
62,85	3	62,690	3	15,18	1 u	—	
64,26	2	64,084	1	16,99	1	16,853	1
65,1	2 u	—		19,15	1	19,033	1
65,58	1	—		19,51	2	19,406	1
65,95	1	65,768	1	22,06	2	—	
66,47	2	66,286	1	—		22,420	1
67,54	1	—		23,10	2	22,972	1
68,68	2	68,504	1	24,07	1	—	
—		69,825	1	24,90	1 u	24,770	1
70,01	2	—		25,10	1 u	24,939	1
70,54	1	70,359	1	—		25,262	1
70,90	1 u	—		26,46	1	—	
71,29	2	71,083	1	—		26,565	1
71,65	1	71,462	1 u	—		26,742	5 u
74,27	1 u	74,089	1 u	—		28,382	1
75,30	1	—		28,95	1	—	
77,09	1	76,909	1	29,69	1	—	
77,43	3	77,262	2	—		30,494	1
78,44	3	78,287	1	31,83	1	—	
78,70	1 u	78,540	1	—		32,247	1
80,15	1	79,944	1 u	32,82	10	32,603	10

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4233,65	2 u	4233,383	1	4288,43	1	4288,266	1
—		33,493	1	88,82	10 r	88,65	5 u
34,13	1	33,985	1	89,58	3	89,420	3
—		34,719	1	—		90,019	1 u
35,22	2	—		90,40	4 u	90,199	3 u
37,33	3	37,168	Fe?	—		90,790	1 u
		163 Burns	1	—		91,095	1
39,29	4	39,086	1	91,40	3	—	
—		39,202	1	91,86	1	—	
40,22	3	40,084	2	92,37	10	—	
40,46	3	40,285	2	—		92,468	1
41,01	4	40,844	3	93,42	10	93,228	10
42,95	2	42,814	1	—		93,751	1
44,96	1	—		94,03	10	93,896	5
46,19	4	46,027	4	—		94,30	1 u
49,68	1	—		94,75	1	94,606	1
51,57	1	51,395	1	—		95,378	2
52,02	4	51,851	10 R	—		96,045	1 u
52,66	1	52,506	1	96,34	2	96,170	2
53,75	2	53,582	1	96,80	2	96,636	2
—		54,432	1	97,80	1	97,650	1
55,10	3	54,965	3	99,06	2	98,901	1
56,97	1	—		4300,04	1	—	
57,18	1	—		01,44	2	4301,275	2
58,84	2	58,66	1 u	02,10	1 u	—	
60,52	2	60,363	1	04,20	2	04,025	1
60,85	2	60,660	1	04,82	1	04,564	1
61,15	1	60,986	1	05,09	2	04,926	2
61,62	2	61,451	1	06,82	1	—	
63,26	1	—		08,83	1	08,662	1
64,79	2	64,641	1	10,58	3	10,401	2
65,27	2	—		12,97	2	12,812	1
66,35	3	66,188	2	13,16	2	12,980	1
68,24	3	68,082	2	13,74	1	13,555	1
69,47	4	69,290	6	15,27	1	—	
72,24	1	77,061	1	15,56	1	15,397	1
73,25	4	73,068	2	15,98	1	15,807	1 u
74,21	1	74,049	1 u	16,54	1	16,372	1
75,84	2	75,685	1	17,40	1 u	—	
77,10	4	76,918	10	18,09	3	17,932	3
77,49	10 d	77,246	12	18,40	1 u	18,262	1 u
—		77,417	3	18,77	1 u	18,557	1
78,74	1	78,595	1	19,68	1 u	—	
79,16	1	79,035	3	21,95	1	21,776	1
—		79,384	2	22,16	3	21,973	2
80,19	1	80,007	1	22,65	1	22,473	1
81,06	1	—		—		23,993	1
81,35	1	81,170	1	24,70	1	—	
82,00	2	81,835	2	25,45	1	25,265	1
82,62	1	—		—		25,823	1
83,46	1	—		26,29	8	26,146	10
84,79	5	84,605	3 u	26,90	5	26,752	5
85,76	1	—		—		26,833	1
—		86,51	1 u	—		28,312	1 u
—		86,980	1	28,86	1	—	
87,23	4	87,087	2	—		28,918	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4329,52	1	4329,349	1	4372,30	2	4372,132	1
29,80	2	29,644	2	73,53	2	73,330	1
30,25	2	30,093	1	73,73	1 u	—	
31,56	1	—		—		74,901	
32,70	1	32,518	1	75,19	10	75,019	2
32,95	1	32,760	1	76,85	2	76,692	1
33,41	1	33,221	1 u	77,91	1	77,774	1
34,12	1	—		—		79,455	1 u
34,66	1	34,485	1	80,49	4	80,303	3
35,00	3	34,822	2	80,79	2	80,601	2
36,37	1	36,213	1	81,35	2	81,178	1
—		38,568	1	81,85	15	81,643	10
38,85	2	38,722	2	82,56	2	82,422	1
39,39	2	39,245	1	—		83,836	1 u
40,00	2	39,829	1	84,36	2	84,205	1
40,90	3	40,749	2	86,04	2	85,906	1
41,58	3	41,425	2	87,49	1	—	
42,14	1	41,977	1	88,50	1	88,293	1
44,26	1	—		89,74	1	89,590	1
44,80	2	44,66	1 u	91,70	3	91,548	1
45,82	1	—		92,30	3	92,137	2
46,32	2	46,211	1	93,91	2 u	93,724	1 u
47,03	1	—		94,53	2	94,335	1
47,64	1 u	—		94,66	2	94,485	1
—		48,178	1	96,55	1	—	
49,34	1	49,224	1	96,88	4 r	96,676	2
50,52	8	50,342	5	—		96,864	1
51,26	1 u	—		97,46	4 r	97,304	3
51,70	1	51,556 Fe ?		98,66	1	—	
		553 Burns 1		99,39	1	—	
—		52,524	1	4400,83	1	—	
53,04	1 u	52,887	1	01,43	1 u	—	
53,46	3	53,320	3	02,67	2	4402,498	1
54,85	1	54,703	1	03,08	3	—	
57,51	2	57,339	1	04,67	2	04,557	1
58,00	1	—		05,18		—	
58,70	2	—		07,03	1	06,877	1
59,79	2	59,625 Mn ?		08,98	1	—	
		628 Fuchs 2		09,59	2	09,448	1 r
61,28	1	—		10,10	3	09,957	2
61,60	1	61,416	1	—		11,573	5
62,21	2	62,026	2	11,86	20	11,706	10 r
62,89	2	62,714	2	12,91	4	12,774	3
—		62,828	1	13,82	1	—	
63,19	1	—		—		13,910	1
63,83	1	63,646	1	14,52	1	—	
64,67	3	64,481	2	15,54	1	15,364	1
—		64,594	1	15,84	1	—	
64,86	2	64,709	1	17,07	1 u	—	
66,09	1	—		17,37	1	—	
66,71	3	66,547	3	19,89	1	—	
—		66,882	1	20,90	1	20,749	1
68,05	1	—		21,6	1 u	—	
68,96	1	68,790	1	22,24	2	22,069	1
69,25	10	69,055	5	23,03	1	22,858	1
70,33	1	70,143	1	23,25	1	—	
—		71,239	1	23,81	10	23,624	6

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4424,36	1	4424,203	1	—		4474,663	3
26,86	5	26,681	5	4475,43	1	—	
28,35	1	28,219	1	—		75,423	1 u
—		28,89	1 u	75,80	3	75,627	3
29,27	1	29,117	1	—		76,811	1
31,04	1	30,884	1	77,33	1	—	
—		32,751	1 u	—		77,868	1
33,05	1	32,887	1	79,17	1	79,048	1
33,68	1	33,508	1	81,46	1	81,28	U
35,19	10	34,959	10	85,15	5	84,982	6
—		35,553	1	85,93	1 u	85,797	1
36,85	1 u	36,670	1	87,21	4	87,058	5
37,05	3	36,878	3	—		87,221	1
37,21	2	37,158	2	89,17	2	89,009	1
37,60	1	—		90,39	3	90,203	1
39,12	2	38,964	2	91,48	5	91,293	10
39,68	1 u	—		91,85	1	91,661	1
40,35	1	—		—		91,853	1
40,88	1	—		92,25	1 u	92,070	1
42,37	8	42,210	5	—		93,532	1
43,26	5	43,076	5	94,26	1	94,109	1
44,20	2 u	44,014	1	96,33	1	—	
44,61	1	44,433	1	99,60	3	99,447	2
44,90	1	—		4501,48	4	4501,293	2
46,59	3	46,432	2	03,65	1 u	—	
46,91	1	—		04,63	1 u	04,482	1
47,40	1	47,238	1	05,08	1 u	—	
49,93	10	49,745	5	06,19	5	05,958	2
—		51,967	1	—		06,051	2
52,74	2	52,564	1	06,85	3	06,679	2
54,04	1	—		08,35	1	08,211	1
54,93	1	—		—		09,897	1
—		55,13	1 u	12,35	5	12,145	5
55,46	1	—		—		12,254	1
57,55	10	57,362	5	—		13,431	1
58,24	1	—		14,56	1	14,403	1
58,83	2	58,655	1	—		14,885	1
60,80	3	60,631	2	—		15,036	1
61,70	1 u	—		15,31	3	15,182	3
62,00	1 u	—		17,29	4	17,137	6
63,67	3	—		17,59	3	17,411	3
64,66	1	—		18,60	1	18,443	1
64,94	3	64,776	Fe?	—		18,670	1
		773	Bufns 2	—		18,783	1
67,61	1	—		—		19,396	1
—		68,094	1	—		20,290	1
68,42	10	68,287	10	—		20,558	1
69,55	1	—		21,32	1	21,153	1
—		70,521	1	21,75	1	21,559	1
71,21	1	71,060	1	—		22,088	1
71,82	3	71,665	2	22,38	3	22,195	3
72,20	3	72,054	2	—		22,922	1 u
—		72,347	1	23,75	1	23,573	1
72,77	1	72,580	1	24,50	5	24,344	10
73,39	5	73,195	3	24,85	1 u	24,733	1
—		73,391	1	25,49	1	25,334	1
74,80	10	74,572	3	26,03	1	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4526,52	4	4526,376	5	—		4574,221	1
—		26,600	1	—		74,495	1
28,05	1	27,878	1	4574,72	2 u	74,614	1
28,74	3 u	—		75,35	1 u	75,174	1
29,53	4	29,406	3	76,05	2	75,866	1
—		31,667	1 u	76,67	8	76,500	10
33,45	1	33,259	1	77,94	2	77,778	1
34,60	2	34,423	3 u	78,65	1	78,484	1
—		34,550	1	—		78,788	1
35,09	2	34,884	2 u	—		79,225	1
35,53	2	35,393	2	79,87	1	—	
35,67	2 u	35,550	1	—		80,088	1
36,98	5	36,805	10	—		82,346	1
38,55	1	38,417	1	82,53	2	—	
—		38,878	1	82,65	2	82,500	1
39,16	1	39,074	1	84,63	1 u	84,450	1
—		39,205	1	—		84,603	1
39,76	1	39,648	1	86,22	2	86,064	1
40,97	1 u	40,766	1 u	86,74	1	86,587	1
—		41,033	1	86,94	1	86,799	1
41,74	2	41,559	1	87,59	1	87,411	1
43,05	1	42,890	1	88,30	1	88,119	1
—		43,407	1	—		88,188	1
45,23	1	—		89,5	1 u	89,346	1
46,75	1 u	46,523	1 u	90,53	3 u	90,380	3 u
47,35	1 u	47,213	1	92,39	2	92,214	1
47,70	1 u	47,536	1	—		92,868	1 u
48,00	1 u	—		93,82	1	93,652	1
49,33	1 u	49,170	1	95,32	5	95,160	10
49,60		49,424	1	—		97,460	1
—		50,02	1 u	98,04	2	97,890	1
53,00	1	52,811	1	98,40	2	98,248	1 u
53,43	4	53,223	2	99,31	3	99,168	2
—		53,325	1	4601,09	1	4600,900	1 u
—		53,513	1	01,60	1	—	
53,97	2	53,806	1	03,75	1	03,574	1 u
—		54,035	1	04,32	1	—	
—		55,849	1 u	06,35	1	—	
56,22	1	—		06,71	1	—	
58,29	4	58,111	10	07,28	2	—	
58,93	2	58,750	1	08,28	1	08,116	1
—		59,023	1	08,85	2	08,704	2 u
59,93	1	59,758	1	10,04	10	09,888	10
—		59,961	1	11,00	1	—	
60,30	3	60,140	5	11,36	2	11,166	2
65,88	1	65,705	1	12,15	1	—	
67,05	1	66,882	1 u	12,40	1	—	
67,54	1	67,410	1	13,46	1	—	
67,87	3	67,691	5	14,91	1	14,758	1
—		68,051	1 u	15,63	1	—	
—		68,888	1 u	16,78	2	16,631	1
69,19	2	69,028	1	17,80	1	17,649	1
70,30	3	70,134	5	18,12	2	17,963	2
70,79	1 Wo?	70,598	1	19,88	1 u	—	
71,25	2 u	71,073	1 u	21,53	5	21,375	10
—		71,760	1 u	22,75	1	—	
72,00	2 u	71,918	1 u	23,63	2	23,460	3

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4624,40	3 u	4624,21	4 U	4635,20	1	35,026	1
26,62	10	26,467	10	37,93	1	37,758	1
27,67	5	27,482	5	38,55	1	—	
28,59	1	28,459	1	39,57	1	—	
28,90	1	28,792	3 v	41,10	1	—	
30,20	2	30,011	3	41,75	1	41,581	1 u
31,10	1	—		42,88	2	42,718	1
31,72	1	31,565	2 u	44,40	1 u	—	
32,73	1	32,576	1	45,57	1	—	
33,27	3	33,101	5	46,52	1 u	—	
33,83		—		46,65	1 u	—	

Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann		Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann	
4648,00	3	4647,829	4	4647,822	3	4689,67	1	4689,458	1	—	
49,26	2	49,114	2 v	—		90,36	1	—		—	
51,25	2	51,072	3	51,050	2	91;09	2	90,857	2	4690,861	1
52,53	2 u	52,272	3	52,286	2 u	92,20	1	92,003	1	92,016	1 u
53,82	1	53,687	1	53,698	1	92,90	1	92,689	1	92,704	1 u
56,22	1	56,045	1	56,054	1	93,56	1	93;331	1	93,355	1 u
56,51	1	56,204	1	56,221	1	94,11	2	93,915	2	93,932	1
—		56,365	2	56,372	u	—		94,681	1	—	
57,67	1	57,494	2	57,484	1 u	96,06	1	95,860	1	95,872	1 u
58,75	1	58,545	2	58,550	1	96,70	1	96,500	2	96,519	1
60,07	2	—		—		99,00	1 u	98,789	1	—	
—		—		60,450	1	—		—		98,887	1 u
62,11	3	61,934	3	61,933	5	—		99,774	1	—	
62,93	4	62,766	5	62,767	5	4700,68	2	4700,485	3	4700,498	1
63,30	1 u	—		—		01,79	1	—		—	
—		—		65,102	u	—		05,864	1 r	05,890	1
65,59	1	65,377	1	65,386	1	06,27	8	06,035	2	06,062	2
68,99	1	68,788	2	68,804	1	—		06,199	1	06,221	1
—		68,995		—		07,43	10	07,251	10	07,260	10
69,80	1	—		—		08,40	6	08,225	4	08,231	8
70,22	1	—		—		—		—		09,609	1
70,63	1	70,422	1	70,427	1	10,20	1	09,949	1	09,966	1 u
71,43	1	—		—		—		—		10,582	1 u
72,09	3	71,912	1	71,905	3	—		13,807	1	—	
73,28	1	73,018	3	73,035	1	14,68	2	14,490	2	14,513	1
74,01	1	73,778	1	73,796	1 u	—		—		15,587	1
75,90	1	—		—		16,84	1	16,658	1	16,679	1
77,86	1 u	—		—		18,10	4	17,905	5	17,929	3
78,40	1	78,187	1	78,209	1	19,09	2	18,852	1	18,881	u
80,73	2	—		—		—		19,768	2	—	
81,26	1	81,043	1	81,045	1	—		—		20,290	1
81,83	1	81,624	2	81,635	1	23,23	1 u	23,034	1	23,064	1
82,18	1	81,943	2	—		—		23,278	2	23,317	1
82,45	1	82,288	2	82,247	1	23,60	1 u	23,429	1	23,446	1
—		83,710	1	83,724	1	—		25,111	1	—	
84,02	2	83,829	1	83,839	1	25,54	1	25,317	1	25,348	1
84,56	1	84,332	2	84,338	1	—		26,303	2	—	
86,04	1	85,814	2	85,819	1	29,31	3	29,139	4	29,149	2
86,33	1	86,084	1	86,095	u	30,57	1	30,393	1	—	
88,41	3	88,224	3	88,220	3	31,62	10	31,450	10	31,450	10

Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann		Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann	
—		4733.354	1	4733.391	1	4787.80	1	4787,623	2	4787,634	1
—		—		33,814	1	88.34	1	88,180	1	88,181	2
4734.30	1	34,097	2	34,119	1	89,50	1	89,338	2	89,348	1
35,49	1	35,274	2	35,299	1	—		—		90.977	10 R
36,79	1	36,608	2	36,641	1	92,00	1	91,827	1	—	
—		37,916	1 u	—		92,93	3	92,757	4	92,751	3
—		—		39,487	1	93,60	3	93,417	4	93,426	3 v
—		40,135	1	40,167	1	94,01	2	93,828	2	93,831	1 u
40.55	1 u	40,348	2	40,36	U	—		—		93,952	u
43,25	1	43,076	1	43,093	1	94,80	1	94,611	2	94,617	1
43.80	1 u	—		—		95,57	1 u	95,366	1	—	
—		44,043	2	—		96,70	3	96.540	4	96.539	5
—		—		46,806	1	—		98,913	1	—	
48,67		—		—		—		4800,629	2	—	
49,03	1	48,858	2	48.876	1	4801,20	1 u	01,006	1	—	
—		49,176	1	—		—		01,554	1	—	
—		49,404	1	49,418	1	—		—		4803,210	1
—		50,112	1	—		—		04,101	1	—	
50,60	3	50.399	4	50.400	5	05.10	1	—		04.922	1
51.31	1	51.106	2	51,123	1	05.73	2	05.579	2	05.592	
—		—		52,771	1	—		06,087	1	—	
53,55	1	53.333	2	53.353	1	—		06,339	2	—	
55,18	1	—		—		—		07,702	1	—	
55,50	1	55,326	1	—		—		—		07,835	1 u
56,06	1	55,886	2	55,899	1	08,25	2	08,083	1	08,090	5
—		57,003	1	—		—		—		08,321	1 u
57,35	1	57,144		57,167	1	08,66	1	08,460	2	08.466	1 u
—		57,268	1	—		—		—		08,842	5
57.74	1	—		—		—		10,114	2	—	
—		—		57,821	1 u	11.26	3	11,071	4	11,066	10
58,67	4	58,502	4	58,504	4	—		12,275	1		
59,85	1	59,656	2	59.660	1	12,65	1 u	12,480	1	—	
60,35	10	60,207	10	60,194	6 v	—		12,817	1	—	
61,30	1 u	61,079	2	61,094	1	13,34	1 u	13,154	1	—	
—		61,276	2	—		—		—		13,267	5
—		—		62,574	1 u	14,25	1 u	13,917	1	—	
63,00	1	62,817	1 u	—		14,64	1	14,464	2	14,473	1
—		64,132	2	64,15	U	—		15,819	1	—	
64,60	3 v	64,426	3	64,426	2	—		16,027	1	—	
—		—		69,678	1	—		—		16,460	1
—		69,981	1	—		—		—		16,860	1 u
71,05	1	70,865	2	—		17,10	1 u	16,958	1	—	
73,57	4	73,289	2	73,288	1	—		17,167	1	—	
—		73,448	4	73,446	5	17,87	2	17,699	3	17,695	1
74,40	2	74,225	2	74,228	2	—		—		18,902	1
75,82	3	75,676	3	75,674	2	19,40	5	19.279	12	19,261	10
76,79	3	76,368	3	76,350	5	—		—		19,990	1
—		76,881	1	76,873	1	—		—		21,671	1
—		—		77,668	1	22,60	1	22,419	3	22,428	2
78,03	1	77,880	1	—		—		—		22,618	1
—		—		78,578	1	23,12	1 u	22,919	2	—	
—		—		78,745	1	—		24,077	1 u	—	
83,09	3	82,949	3	82,921	1	—		24.473	1	—	
—		83,748	2	—		27,63	1 u	27,280	2	—	
84,60	1	84,420	4	—		—		—		28,110	1 u
85,30	3	85,133	3	85,129	3	28,60	2	28,456	2	28,472	1
86,61	2	86,468	2	86,465	3	—		29,254	1	—	

Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann		Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann	
4830,10	1	—		4829,944	1 u	—		—		4856,997	1
30,68	4	4830,523	10	30,526	10	4858,42	3	4858,201	3	58,230	3
—		—		31,289	1	60,25	2	60,029	2	60,062	2
—		31,344	1	—		60,80	1 u	60,542	1	—	
—		32,064	1	—		60,99	1 u	60,737	2	60,753	3
—		32,097	1	—		—		—		61,086	1
—		32,259	1	—		—		61,513	1	—	
—		—		32,614	1	—		62,907	1	—	
—		32,784	1	—		—		64,730		—	
33,01	2	32,903	2	32,927	1	66,02	1	—		—	
—		33,161	1	—		—		—		66,719	1
—		33,522	1	—		68,21	5	68,004	8	68,031	5
34,10	2	33,954	1	33,979	1	68,96	1 u	68,708	1	—	
—		—		35,255	1	—		68,890	1	68,895	1
35,90	1	35,748	2	—		69,40	3	69,184	3	69,206	1
38,26	1	38,100	2	—		—		—		74,899	1
39,70	1	39,564	2	—		75,30	1	75,118	2	—	
—		—		42,332	3 r	—		75,178	1	—	
—		43,376	1	—		—		75,478	1	—	
—		—		44,701	5	—		75,864	1	—	
45,31	1	—		—		—		—		77,058	1
46,80	1	—		—		—		—		77,483	1
47,40	1 u	—		—		78,56	2	78,360	1	78,373	1
48,30	1 u	—		—		81,01	1	—		—	
—		—		49,718	5	82,09		—		82,033	1
50,00	1 u	49,812	1	49,826	1	84,53	1	84,322	2	84,327	5
—		50,386	1	—		85,15	1	84,932	2	—	
51,63	1 u	—		—		85,50	1	—		—	
51,87	1 u	51,678	2	—		85,84	1	—		—	
54,67	1	54,443	1	—		86,67	2	—		—	
—		55,014	1	—		87,40	1	—		—	
55,91	1	—		55,605	5	—		—		88,025	1

Verunreinigungen.

Fe

Puhlmann		Burns		Fuchs		Puhlmann		Burns		Fuchs
2491,162	1	2491,164	4 r	2491,165	2	3026,239	2	3026,237	6	—
2529,141	2	2529,137	6	2529,139	1	55,266	1	55,268	4	—
2794,823	3	2794,819	2	2794,822	6 R	67,126	1	67,123	4	—
2817,504	1	2817,506	3	—		3440,616	2	3440,614	7 R	—
2944,398	1	2944,400	4	—		75,454	3	75,454	6 R	—
3020,496	1	3020,495	5 r	—		3692,645	1	3692,645	1	—
20,645	2	20,643	6 R	—		4482,747	1	4482,750	2	—
21,073	2	21,076	6 R	—		4522,535	1	4522,530	1	—

Cu

Puhlmann		Hasbach		Puhlmann		Hasbach		Puhlmann		Hasbach	
2492,148	5 R	2492,143	8	2882,941	10	2882,936	4	3063,414	10 r	3063,418	6
2618,373	10	2618,381	10 r	2997,373	10	2997,365	4	73,807	5	73,806	4
2802,712	1	—		3010,844	1	3010,841	1	93,993	10	93,993	6
24,373	10 R	24,373	10	36,106	10	36,107	6	3108,465	U	3108,47	6 u



Puhlmann		Hasbach		Puhlmann		Hasbach		Puhlmann		Fuchs	
3108,605	2 u	3108,605	6 r	3524,233	3	3524,236	4	3619,396		3619,399	4
26,108	5 u	26,111	6	27,489	1	27,49	4	4061,748		4061,744	2
28,698	3 u	28,693	4	30,384	5	30,388 Fe ?	6				
43,437	10 u	43,43	4			(382 Burns)		**Ag**			
56,617	3 u	56,623	4 u	33,744	1 u	33,74	4			Frings [12])	
69,673	1	69,677		99,133	5	99,135	6				
3208,227	3 u	3208,235	4	3602,038	3	3602,041	6	3382,893	5 r	3382,897	
35,709	1 u	35,711	4	86,574	1	—					
43,161	1 u	43,160	4	4275,121	10 u	4275,131	6				
47,548	20 R	47,549	10					**Hg**			
79,816	10 R	79,822	3	**Mn**						Cardauns [13])	
3307,947	5 u	3307,956	8			Fuchs [11])		3663,276	3	3663,276	3
37,841	10 u	37,852	6								
65,353	1	356	3	2833,058		2833,056	1 u	**Si**		**Zr**	
81,426	3	81,425	4 u	3075,886		3075,891	1				
3454,673	3	3454,70	4	3125,034		3125,033	1	2514,322		4687,805	1
57,857	1 u	57,86	4	3433,566		3433,563	3	16,121		4710,084	1
83,76	1	83,763	4	92,961		92,961	1	19,212		—	
3520,025	3	3520,031	4	3524,540		3524,535	1	2881,585		—	

Zum Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Kayser, für die liebenswürdige Anregung und Förderung der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, II, V und VI.

2) R. Th. Simmler, Beiträge zur chemischen Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. **115.** 1862.

3) B. Hasselberg, Untersuchungen über die Spektra der Metalle im elektrischen Flammenbogen. Astrophys. Journ. **16.** 1902; **17.** 1903.

4) F. Exner und E. Haschek, Tabellen der Bogenspektra. 1911.

5) O. Lohse, Funkenspektra einiger Metalle. Publ. Astrophys. Observ. Potsdam **12.** 1902.

6) C. Weigand, Messungen im Molybdänspektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11.** p. 261—276. 1912.

7) Rob. Jack, Zeemaneffekt an Wolfram und Molybdän. Diss. Göttingen 1908.

8) E. Paulson, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren. Diss. Lund 1914.

9) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12.** p. 207—235. 1913.

10) C. Hasbach, Das Funken- und Bogenspektrum des Kupfers nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13.** p. 399—430. 1914.

11) H. Fuchs, Messungen am Bogenspektrum des Mangans nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14.** p. 239—248, 263—280. 1915.

12) I. Frings, Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** p. 163. 1916.

13) D. Cardauns, Messungen am Bogen- und Funkenspektrum des Quecksilbers nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14.** p. 56—68, 89—104. 1915.

Das Bogenspektrum des Wolframs nach I. A.

Von

Maria Belke.

Die vorliegende Arbeit verfolgt den Zweck, eine genaue Wellenlängentabelle von dem Bogenspektrum des Wolframs nach den neuen internationalen Normalen zu geben.

Die Spektralaufnahmen wurden hergestellt an einem großen Rowlandschen Konkavgitter des Bonner physikalischen Instituts. Dieses Gitter besitzt einen Krümmungsradius von ungefähr 6,34 m und 20000 Furchen pro inch. Die Aufstellung des Gitters ist die zuerst von Abney angegebene.[1]) Die Justierung erfolgte nach der in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, besprochenen Methode. Als Lichtquelle benutzte ich eine Bogenlampe mit Kohlen- oder Kupferelektroden von 10 mm Durchmesser. Letztere wandte ich in der Gegend der starken Cyanbanden von $\lambda = 3800-4300$ an. Die untere Elektrode war ausgebohrt und mit reinem metallischen Wolframpulver, von E. Merck in Darmstadt bezogen, gefüllt. Zur Erzeugung des Flammenbogens diente ein Strom von 150 Volt Spannung und 6—8 Amp. Intensität. Diese Schwankung in der Stromstärke trat infolge des oft sehr unruhig brennenden Lichtbogens auf. Die Elektroden waren 6—8 mm voneinander entfernt. Ich ließ nur das Licht von dem mittleren Teil des Bogens auf das Gitter fallen, das Licht von den glühenden Elektroden wurde abgeblendet.

Als Platten für die Aufnahmen dienten mir ausschließlich Dr. Schleußners Gelatine-Emulsionsplatten und orthochromatische Platten von 50 cm Länge und 5,5 cm Breite. Für den roten Teil des Spektrums sensibilisierte ich mir die Platten selbst, indem ich die gewöhnlichen Schleußnerplatten 5 Minuten in einer Mischung von

50 ccm Aqua destillata,
50 ccm Alkohol,
4 ccm Dizyanin (1 : 1000 Alkohol),
6 ccm Ammoniak

badete. Dann spülte ich die Platten in Alkohol ab und trocknete sie schnell vor einem Ventilator. Die in dieser Weise präparierten

Platten benutzte ich wegen der mit der Zeit abnehmenden Empfindlichkeit gleich nach der Herstellung.

Den größten Teil des Spektrums photographierte ich in der 2. Ordnung, nur im langwelligen Teil oberhalb $\lambda = 5400$ und im ultravioletten unterhalb $\lambda = 2700$ wandte ich die erste Ordnung an. Lagerten sich an einer Stelle mehrere Ordnungen übereinander, so wurde durch Benutzung einer Glaslinse oder auch einer Kaliumbichromatlösung die überflüssige Ordnung absorbiert. Zum Vergleich entwarf ich nach der Aufnahme das Eisenspektrum 2. Ordnung auf die halbabgeblendete Platte. Die einzelnen Stellungen, an denen Aufnahmen gemacht wurden, waren so gewählt, daß die aufeinander folgenden Platten sich bis zur Hälfte überdeckten.

Bei meiner Arbeit kam es mir hauptsächlich darauf an, eine möglichst große Genauigkeit in den Wellenlängen zu erreichen. Ich suchte deshalb durch möglichst kurze Belichtungszeit gut meßbare Platten zu erhalten, und die bei längerer Belichtungszeit leicht eintretende Temperatursteigerung und die damit verbundene Verschiebung des Eisenspektrums gegen das Wolframspektrum zu vermeiden. Aus diesem Grunde erhielt ich aber nur die Hälfte der von Exner und Haschek gemessenen Wolframlinien. Die meisten Linien, die Exner und Haschek mit der Intensität 1 und 1 u bezeichnen, fehlen in meinen Tabellen.

Zur Ausmessung der Platten bediente ich mich der Methode von Kayser (Handbuch der Spektroskopie, Bd. I). Sämtliche Linien habe ich mindestens zweimal auf verschiedenen Platten gemessen. Jede Messung ist das Mittel aus vier Einstellungen des Fadenkreuzes des Mikroskops, bei den umgekehrten Linien auf die Mitte des hellen Streifens, bei den anderen auf die größte Intensitätsstelle. Stieg die Differenz zwischen zwei Messungen über 0,006, so wurde die Linie ein drittes und wenn nötig, ein viertes Mal gemessen. Nur im langwelligen Teil des Spektrums, wo manche Linien schwach und breit waren, habe ich größere Abweichungen gelten lassen. Im allgemeinen beträgt die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Messungen 0,002—0,004 A.-E.

Unterhalb $\lambda = 2373$ mußte ich extrapolieren. Die einzige vollständige Messung des Bogenspektrums des Wolframs ist die von Exner und Haschek. Eine Übersicht der bisher erschienenen Arbeiten über das Wolframspektrum enthält Kaysers Handbuch

der Spektroskopie, Bd. VI. 1914 hat Emil Paulson eine Abhandlung: „Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren" veröffentlicht. In dem zweiten Teil derselben finden sich die stärksten Linien verschiedener Spektren auf konstante Schwingungsdifferenz geprüft.

Aus dem Wolframspektrum hat Paulson 23 der stärksten Linien untersucht, und er führt 4 Paare von ihnen als gesetzmäßig gelagert an. Paulson findet:

Wellenlänge	(Intensität)	Schwingungszahl	Schwingungsdifferenz
4484,37	10	22299,67	
			1655,54
4843,99	10	20644,13	
5053,50	15	19788,27	
			1655,70
5514,94	20	18132,57	
4982,76	8	20069,20	
			94,69
5006,38	10	19974,51	
4660,05	5	21459,00	
			94,67
4680,70	8	21364,33	

Paulson hat das Zahlenmaterial zu der Arbeit den Tabellen aus Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. V und VI entnommen, und wie er in seiner Einleitung bemerkt, von den vorhandenen Wellenlängenmessungen die ihm am genauesten erscheinenden Angaben benutzt. Falls nun ein Spektrum von mehr als zwei Beobachtern untersucht worden ist, können die am besten übereinstimmenden Messungen einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit geben. Beim Wolframspektrum aber, von dem in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI, für die von Paulson geprüften Linien, außer für die Linie $\lambda = 5514{,}94$, nur zwei Angaben vorliegen, fehlt dieser Maßstab zur Beurteilung der Güte der Messung, und es hat den Anschein, als ob Paulson in diesem Falle jedesmal den günstigsten Wert für die Schwingungsdifferenz gewählt habe. Nach meinen Messungen ergeben sich folgende Werte:

Wellenlänge	(Intensität)	Schwingungszahl	Schwingungsdifferenz
4484,197	6	22300,536	
			1655,712
4843,829	6	20644,824	
5053,300	8	19789,048	
			1655,735
5514,712	6	18133,313	
4982,613	5	20069,790	
			94,436
5006,169	6	19975,354	
4659,886	6	21459,752	
			94,692
4680,539	6	21365,060	

Berücksichtigt man, daß bei den angeführten Linien einer Schwankung von ± 0,001 in den Wellenlängen, eine Differenz von 0,007—0,01 in den Schwingungszahlen entspricht, so zeigen die Schwingungsdifferenzen der beiden ersten Linienpaare im Verhältnis zur Genauigkeit der Messungen gute, die beiden letzten Linienpaare schlechte Übereinstimmung. Demnach sind nur die Schwingungsdifferenzen 1655,712 und 1655,735 als konstant anzusehen. Das Vorhandensein zweier Linienpaare mit konstanten Schwingungsdifferenzen sagt aber über die Gesetzmäßigkeit in einem so linienreichen Spektrum wie das des Wolframs (Exner und Haschek geben über 3000 Linien an) wenig aus.

Zum Vergleich habe ich die Tabellen des Bogenspektrums von Exner und Haschek herangezogen. Hinter jeder Wellenlänge befindet sich die Angabe der Intensität. Da das Wolframspektrum durchweg scharfe, aber ziemlich schwache Linien hat, begnügte ich mich mit einer Intensitätsskala von 1—8, indem ich die schwächsten Linien mit 1, die stärksten mit 8 bezeichnete.

Die Abkürzungen hinter den Intensitätsangaben bedeuten:

u = unscharf,
r = umgekehrt,
z. m. Fe = zusammenfallend mit Eisen,
d = doppelt,
R = verwaschen nach rot.

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
—		2248,785	1	2313,15	1	—	
2250,00	1	—		13,33	1	2313,187	1
50,84	1	—		14,30	1	14,196	1
51,27	1	—		15,13	1	15,037	1
52,50	1	—		16,72	1	—	
54,05	1	—		17,50	1	—	
54,72	1	—		18,70	1	—	
55,66	1	—		19,06	1	—	
58,25	1	—		21,35	1	—	
59,75	1	—		21,75	1	21,642	1
60,24	1	60,109	1	23,16	1	—	
63,40	1 u	—		23,50	1	—	
64,06	1	—		24,87	1 u	—	
65,82	1	—		25,88	1	—	
66,25	1 u	—		26,20	1	26,106	1
67,07	1	—		26,68	1	26,581	1
68,80	1	—		26,84	1	—	
70,39	1	70,253	1	27,63	1	—	
71,53	1	—		28,41	1	28,327	1
73,19	1	—		28,98	1	—	
73,93	1	—		29,41	1	—	
74,55	1	—		31,41	1	31,313	1
74,98	1	—		32,02	1	—	
75,76	1	—		32,64	1	—	
77,72	1	—		32,90	1	—	
82,67	1	—		33,26	1	—	
82,90	1	—		33,86	1	33,788	1
83,43	1	—		34,43	1	—	
85,00	1	—		37,25	1	—	
85,32	1	85,194	1	37,84	1	37,747	1 u
86,05	1	—		38,26	1	—	
86,36	1	—		38,58	1	38,494	1
87,37	1	—		38,95	1	—	
87,50	1	—		39,03	1	—	
87,79	1	—		39,13	1	—	
88,83	1	—		39,41	1	—	
90,02	1	—		39,61	1 u	—	
91,03	1	—		41,49	1	41,379	2
91,13	1	90,961	1	41,93	1	—	
94,67	2	94,526	1	42,23	1	—	
97,55	1	—		42,56	1	—	
98,46	1	98,346	1	43,24	1	—	
98,86	1	—		43,85	1	43,766	1
99,25	1 d	—		45,02	1	—	
2301,77	1	—		46,10	1	—	
02,73	1	—		46,45	1	—	
02,80	1	—		46,80	1	—	
03,24	1	2303,123	1	48,07	1	47,990	1
03,37	1	—		48,25	1	—	
03,96	1	03,840	1	49,40	1	—	
05,25	1	—		50,62	2	50,520	1
06,75	1	06,618	1	51,92	1	—	
07,06	1	—		53,10	1	—	
09,18	1	09,040	1	53,49	1	—	
11,02	1	—		53,90	1	—	
12,00	1	—		54,71	2	54,633	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2356,87	1	—		2399,12	1	—	
57,75	1	—		2401,25	1	—	
58,15	1	2358,088	1	01,36	1	—	
60,53	2	60,442	1	02,51	1	2402,453	1
61,28	1	—		04,34	1	—	
61,70	1	—		05,32	1	05,263	1
61,80	1	—		05,73	3 d	05,592	2
62,70	1	—		—		05,700	2
63,15	2	63,089	2	06,25	1	06,191	1
63,54	1	—		06,85	1	—	
64,30	1	—		09,18	2 d	09,049	1
65,02	1	—		10,70	1	—	
65,55	1	65,473	1	11,55	1	—	
65,95	1	65,875	1	13,86	1	—	
66,29	2	66,199	1	14,15	2	14,049	1
67,05	1	66,984	1	15,77	2	15,691	2
67,79	1	67,706	1	16,36	1	—	
70,98	1	70,898	1	20,29	1	—	
71,50	1	—		20,62	1	—	
71,95	1 u	—		21,10	1	—	
72,90	1	—		22,40	1	22,296	1
73,51	1	—		22,76	1	—	
74,24	2	74,181	1 u	24,30	2	24,228	2
74,56	2	74,479	2	24,86	1	—	
74,84	1	74,774	1	26,08	2	—	
75,80	1	—		27,38	1	—	
76,15	1	76,080	1	27,55	1	27,492	2
76,49	1	—		28,25	1	—	
76,65	1	76,581	1	28,67	1	—	
77,10	1	—		29,95	1 d?	29,854	1
77,48	1	—		30,53	1	—	
77,98	1	—		30,70	1	—	
79,1	1 u d	—		31,14	2	31,088	2
79,71	1	—		33,54	1	—	
81,65	1	—		33,83	1	—	
82,77	1	—		34,05	1	33,990	2
83,10	1	83,016	1 u	34,35	1	—	
84,93	2	84,836	2	34,73	1	—	
86,24	1	—		35,98	3	35,971	2
86,43	1 u	—		36,35	1	—	
89,15	1	89,090	2	36,69	1	36,628	1
90,45	1	90,384	1	36,87	1	—	
91,99	1	—		38,02	1	—	
93,04	1	92,937	1	39,03	1	—	
93,15	1	—		39,30	1	—	
93,53	1	—		41,71	1	—	
94,55	1	—		43,05	1	—	
94,65	1	—		43,19	1	—	
95,39	1	—		43,40	1	—	
95,59	1	95,488	1	43,67	2	43,629	1
95,95	1	—		44,16	2	44,061	1
97,18	1	97,110	2	45,30	1	—	
97,50	1 u	—		45,53	1	—	
97,77	1	97,734	1	45,99	1	—	
98,1	1 u	97,995	1	46,46	1	46,394	1
98,31	1	—		46,83	1 d	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2447,44	1	—		2490,81	1	—	
48,45	1	2448,398	1	90,94	1	—	
50,58	1 u	—		92,10	1	—	
51,45	1	51,350	1	92,45	1	2492,374	1
51,58	2	51,488	1	93,00	1	—	
52,12	3	52,020	2	93,25	1	—	
54,78	2	54,724	1	93,48	1	93,396	1
55,05	2	54,981	1	94,93	1	—	
55,46	1	—		95,35	2	95,271	2
55,56	2	55,516	1	95,79	1	—	
56,30	1	—		95,99	1	—	
56,59	2	56,541	1	96,72	1	96,632	1
59,38	2	59,315	2	97,15	1	—	
59,69	1	—		97,36	1	—	
60,25	1	60,164	1	97,55	1	—	
60,65	1	—		99,53	1	99,447	1 u
60,98	1	—		99,80	1	99,697	2
61,68	2	—		2501,85	1	—	
62,57	1	—		01,96	1	—	
62,88	2	62,800	2	03,13	1	—	
63,05	1 u	—		04,04	1	—	
63,80	1			04,40	1	—	
64,40	2	64,316	1	04,64	1	—	
65,28	2			04,80	2	2504,718	2
66,61	2	66,537	1	05,46	1	—	
66,93	2	66,858	2	05,75	1	05,658	1
67,70	1	—		06,12	1	06,032	1
68,50	1	—		06,21	1	—	
71,30	1	—		08,52	2	08,455	1
72,21	1	—		08,81	2	08,754	2
72,61	2	—		10,28	2	10,184	1
73,79	1	—		11,20	1	—	
73,91	1	73,825	1	13,01	2	—	
74,25	2	74,161	2	13,46	1	—	
74,66	1	—		13,77	1	—	
75,20	1	—		14,04	1	13,948	1
76,10	1	—		16,66	2	—	
76,88	1	—		18,34	1	—	
77,87	1	77,805	1	18,58	1	—	
80,25	2	80,142	1	19,96	2	19,895	1
80,76	1	—		20,55	2	20,468	2
81,07	2	80,961	1	21,06	2	—	
81,57	3	81,445	2	21,43	2	21,336	1
82,20	1	82,101	1	22,14	1	22,060	1
82,30	1	82,207	1	22,24	1	—	
84,84	2	84,742	1	23,52	2	23,421	2
86,44	2	—		23,67	2	—	
87,56	2	87,505	1	24,91	1	—	
87,88	1	—		25,75	1	25,698	1
88,03	1	—		26,35	1 u	—	
88,25	1	—		26,47	1	—	
88,85	2	88,779	1	27,85	2	27,783	2
88,98	2	88,926	1	29,43	1	—	
89,31	2	89,245	1	29,83	2	29,745	1
89,80	2	89,715	2	31,06	1	—	
90,59	1	—		33,70	3	33,641	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2534,09	1	—		2569,34	2	2569,270	2
34,75	1	—		70,15	2	70,113	2
35,16	1	2535,132	2	70,60	1	—	
35,40	1	—		71,25	1	—	
38,45	1	—		71,55	2	71,465	3
39,40	1	—		72,51	2	—	
39,69	1	—		73,21	1	—	
41,04	1	—		73,63	2	73,545	2
41,15	1	—		74,04	2	—	
41,77	1	—		74,75	1	—	
42,32	1	—		75,55	1	—	
43,52	2	43,454	2	76,00	1	—	
44,25	1	—		77,10	2	77,045	2
45,41	2	45,358	2	77,47	2	—	
45,65	1	—		77,75	1	—	
46,70	1	—		77,97	1	—	
47,20	2	47,155	2	78,75	1 u	—	
47,52	1	—		79,45	1	—	
47,68	1	—		79,55	1	—	
48,21	1	—		80,14	1		
48,64	1	—		80,46	2	80,355	3
49,15	1	—		80,58	2	80,501	3
50,20	1	—		81,15	1	81,079	2
50,52	3	50,391	1	81,25	1		
51,11	1	—		81,57	1	—	
51,47	3	51,360	1	83,30	2	—	
52,09	1	—		83,75	1	—	
52,58	1	—		84,36	1	—	
53,27	2	53,187	1	84,48	2	84,399	2
53,67	1	—		85,31	1	—	
53,91	2	53,839	1	85,54	2	85,454	2
54,16	1	—		86,04	1	—	
54,95	2	54,878	2	86,42	1	—	
55,26	3	55,218	1	86,74	1	—	
56,35	1	—		87,03	2	86,959	1
56,83	2	56,760	2	87,40	1	—	
57,08	1	—		87,84	2	87,782	2
57,66	1	—		89,20	3	89,173	2
58,55	1	—		91,49	2	91,401	1
59,44	1	—		93,48	2	—	
60,21	2	60,138	2	96,20	1 u	—	
60,58	1	—		96,45	2	—	
60,85	1	—		96,75	2	—	
61,60	2	—		97,40	1 u	—	
62,04	2	61,980	3	97,80	2	—	
62,39	1	—		98,03	1	—	
63,25	1	—		98,17	1	—	
63,98	1	—		98,48	2	—	
64,76	2	64,713	1	98,81	2	98,753	1 u
65,88	1 u	—		2600,30	1	—	
66,20	1	—		00,82	2	2600,763	1
66,30	1	—		01,54	1	—	
67,60	2	67,517	2	02,05	2	01,979	2
68,26	2	68,232	2	02,55	1 d?	—	
68,64	2	68,574	2	02,88	2	02,825	2
69,05	2	—		03,64	2	03,567	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2604,25	1	—		2642,45	1	—	
04,51	2	—		42,81	1	—	
05,58	2	2605,518	2	43,21	2	2643,142	2
06,00	1	—		44,47	1	—	
06,50	3	06,406	3	44,70	2	44,626	1
06,99	1	—		45,25	1	—	
07,19	1	—		45,36	1	—	
07,49	2	07,398	2	45,79	2	45,712	2
07,85	1	—		46,27	2	46,209	3
08,40	2	08,338	2	46,61	1	—	
09,69	1	—		46,82	2	46,752	2
09,99	1	—		47,20	2	47,111	2
10,32	1	—		47,82	1	—	
10,85	1	—		48,14	1	—	
11,20	1	—		48,83	1	—	
11,50	1	—		49,39	1	—	
12,30	2	12,210	2	49,54	1	—	
13,16	2	13,090	3	50,12	2	50,006	1
13,95	2	13,830	3	50,56	1	—	
14,57	1	—		51,56	1	—	
15,22	2	15,144	2	52,14	1	—	
15,53	1	—		52,71	2	52,631	1
16,46	1	—		53,42	1	—	
16,80	1 d?	—		53,65	1	53,581	1
18,89	2	18,833	1	54,77	2	54,694	1
19,27	2	19,201	1	55,60	1	—	
20,04	1	—		55,70	1	—	
20,34	2	20,248	2	56,25	1	—	
21,68	1	—		56,60	3	56,558	4
22,30	2	22,217	2	57,00	1	—	
22,42	1	—		57,43	3	57,398	4
24,25	1	—		58,08	2	58,056	2
24,44	1	—		58,24	2	—	
25,11	1	—		58,64	1	—	
25,32	2	25,232	3	58,96	1	—	
26,31	2	26,272	1 u	60,60	2	—	
26,80	1	—		61,65	2	—	
27,53	1	—		62,74	1	—	
28,34	2	—		62,92	2	62,853	3
28,95	1	28,914	1	63,34	1	—	
29,20	2	29,166	1	63,64	2	63,580	1
30,80	1	—		64,03	1	—	
31,87	1	—		64,41	2	64,341	2
32,59	2	32,510	2	65,04	2	64,977	3
32,80	2	32,717	2	65,89	2	65,800	1
33,20	3	33,147	3	66,57	1	—	
34,08	1 u	—		68,55	1	—	
34,95	1	—		69,40	2	69,328	1
35,70	1			69,87	2	69,796	1
36,66	2	36,577	1	70,48	1	—	
37,20	1	—		71,28	1	—	
38,70	2	38,630	2	71,57	2	71,489	3
38,81	2	—		71,86	1	—	
40,47	1 u	—		72,25	1	—	
40,80	1 u	—		73,70	1	—	
42,12	1	—		74,80	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2675,24	1	—		2707,10	1	—	
75,51	1	—		07,95	2	2707,894	1
75,98	2	2675,893	2	08,25	2	08,195	1
76,54	1	—		08,65	2	08,595	3
76,90	1	—		08,86	1	08,810	2
77,38	2	77,296	3	08,98	2	08,935	3
77,90	1	77,816	1	09,84	1	—	
78,00	1	—		10,10	1	—	
78,63	1	78,552	1	10,91	1	—	
78,99	2	78,902	3	12,66	1	—	
79,70	1	—		13,90	1 u	—	
79,98	1	—		14,93	1	—	
80,15	1	80,060	2	15,59	2	15,506	3
80,47	1	—		16,40	1	16,323	1 u
81,50	2	81,431	4	16,96	1	16,905	1 u
81,70	1	—		17,65	2	17,540	1 u
82,00	1	—		18,11	1 u	18,044	1
82,24	1	—		19,00	3	18,911	4
82,75	1	—		19,41	2	19,333	1
83,45	2	83,360	2	19,94	2	19,867	2
84,20	1	—		20,15	2	20,056	1
85,24	1	—		20,75	1	—	
85,83	1	—		21,00	1	—	
86,72	1	—		21,73	1	21,650	1
87,24	1	—		22,55	1	22,469	1
87,47	2	87,389	1	22,81	2	22,687	2
88,11	1	—		24,04	1	23,959	1
88,37	1	—		24,44	3	24,359	4
89,75	1	—		24,69	2	24,637	2
90,50	1	—		25,11	3	25,054	3
90,67	1	—		26,34	1	—	
91,19	2	91,113	2	28,09	2	27,970	1 u
91,36	2	—		28,15	1 u d	—	
91,66	1	—		28,71	1		
92,25	1	—		28,80	1	—	
94,05	1	—		31,20	1	—	
94,51	1	—		32,89	1	—	
95,77	2	95,683	3	33,27	2	33,193	2
96,45	1 u	—		33,85	1	33,779	1 u
97,60	2	97,531	2	34,85	1	34,776	1 u
97,81	2	97,727	3	36,05	1	35,976	2
98,93	2	98,857	2	37,03	1		
99,68	2	99,607	3	38,10	1	38,008	2
2700,10	2	2700,022	3	39,66	1	—	
00,30	2 u	—		40,87	1 u	40,799	1
01,16	1	—		42,51	2	—	
01,56	1	—		43,29	1	—	
01,92	1	—		43,44	2	43,437	3
02,21	1	02,127	1	44,98	1	44,909	1
02,61	2	02,537	2	45,18	1	45,111	2
03,70	1	—		45,40	1 u	45,328	1 u
04,48	1	—		45,70	1	—	
05,25	2	—		45,92	1	45,843	1
06,11	2	06,022	1 z. m. Fe	46,29	2	46,214	2
06,25	1 u	—		46,83	2	46,740	2
06,69	2	06,590	2 z. m. Fe	47,08	2	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2747,91	2	2747,839	2	2758,81	1	2758,685	1
48,36	1	48,312	1	59,02	1	58,880	1
48,65	1	48,579	2	59,19	1	59,039	2
48,93	2	48,853	4 r	60,14	2	60,035	2
49,04	1	49,002	2	60,90	2	60,747	1
50,25	1	50,158	3	61,28	1	61,142	2
50,87	1	50,767	1	61,72	1	61,595	2
51,00	1	—		62,45	2	62,346	4 r
51,33	1	51,217	2	62,83	1	62,705	2
53,17	2	53,054	2	64,14	1	64,007	2
53,27	1	53,170	2	64,39	2	64,261	4 r
54,54	1	—		65,30	1	—	
55,04	2	54,922	3	65,78	1	—	
55,40	1	55,270	2	66,85	1	66,735	2
56,05	2	55,947	3	67,28	1	67,147	3
56,80	1 u	—		68,45	1	68,334	1
58,47	1 u	58,331	1	69,10	2	68,988	4 r

(Schluß folgt.)

Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste.

Von

Rafael Ed. Liesegang.

Einige Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Hnatek welche verständlich machen sollen, wie schwierig es ist, vergleichbare Resultate bei scheinbar geringfügigen Abänderungen der Versuchsbedingungen zu erhalten.

Es wäre „schließlich auch noch denkbar, daß Unterschiede auftreten, wenn man dieselbe Belichtungsstärke einmal durch kürzere Distanz der Lichtquelle und kürzere Expositionszeit, das andere Mal durch größere Entfernung und längere Belichtungsdauer erzeugt." — Derartige Unterschiede sind theoretisch wirklich zu erwarten. Es hängt dabei aber sehr viel von der Schichtdicke der Bromsilbergelatine und der Entwicklungszeit ab. [Der Abkürzung halber seien die Ausdrücke „Stark-Kurz" und „Schwach-Lang" gewählt. Ersterer bedeute, daß die gleiche Lichtmenge in größerer Stärke entsprechend kürzer wirke als bei letzterem.]

Stark-Kurz dringt in wirksamer Menge in größere Tiefen der trüben Schicht hinein als Schwach-Lang. Bei Stark-Kurz können AgBr-Körner verändert sein, welche an die Glasunterlage anstoßen. Bei Schwach-Lang beschränkt sich die photochemische Veränderung auf die Oberfläche der Schicht. Entwickelt man beide Platten nur kurz, so bleibt der Eindruck bei Stark-Kurz auf der Glasseite aus. Aus dieser Platte wird dann also nicht alles Entwickelbare herausgeholt. Es ist fraglich, ob Hnatek immer genügend lang entwickelt hat.

Daß das metallische Silber im fertigen Bromsilbergelatinenegativ (nicht bei den physikalisch entwickelten Kollodiumplatten) in Reliefform in der Gelatineschicht sitzt, glaube ich durch Versuche mit Persulfat bewiesen zu haben: Bei der Behandlung mit gewissen Persulfatlösungen wird die Gelatine dort löslicher, wo sie in Berührung mit metallischem Silber ist. Silberfreie Gelatine bleibt unverändert. Wendet man dieses Reagens auf einen Silbergehalt auf ein Negativ an, so bleibt die reine Gelatine in Reliefform übrig. Hierbei zeigt sich schon, daß eine ziemlich lange Entwicklung nötig ist, damit die dunkelsten Stellen ganz gelatinefrei werden, daß also der Silbergehalt bis zum Glas reichte.

Diese „Relieftheorie" kommt bei einem älteren Versuch in Betracht, an den hier erinnert sei: Zwei Bromsilbergelatineplatten wurden Schicht auf Schicht aufeinandergelegt und so in der Kamera belichtet. Das Licht gelangte also durch die Glasplatte zu Schicht I und dann zu Schicht II. Die rechte und linke Hälfte des Plattenpaares wurde mit der gleichen Lichtmenge verschieden belichtet: Rechts stark-kurz, links schwach-lang. Dann wurden beide Platten entwickelt und fixiert. Auf Platte II entwickelte sich dann nur auf der rechten Seite (Stark-Kurz) ein Bild, nicht auf der anderen. Auf dieser Seite war also ein größerer Teil des Lichts unverbraucht durch Platte I hindurchgegangen, wie auf der linken Seite. Wäre Platte I dicker gegossen gewesen, so wäre auf dieser schon dieses Licht ausgenutzt worden.

In der Versuchsfolge 251—265 von Hnatek befinden sich wahrscheinlich deshalb so manche Widersprüche, weil die Schichtdicken bei den verschiedenen Plattenarten verschieden waren. Bei den Agfaplatten 253 und 254 zeigt sich aber in der Durchsicht ein Vorteil in den Helligkeitsunterschieden von Stark-Kurz über Schwach-Lang bei 251 und 253.

Theoretisch ist es möglich, daß bei sehr schwacher und sehr langer Belichtung in der allerobersten Schicht schon Solarisationserscheinungen eintreten, welche bei der Verteilung des Lichts auf die ganze Schichtdicke bei Stark-Kurz nicht möglich gewesen wären.

In der Praxis gelingt es allerdings gewöhnlich nicht, die Vorteile auszunützen, welche größere Schichtdicken bieten würden. Deshalb konnte Lüppo-Cramer kürzlich mit Recht darauf hinweisen, daß die Schichtdicke bei den guten Handelspräparaten genüge. Ein Quälen im Entwickler würde eine Reduktion der unbelichteten Bromsilberkörner der obersten Schichtlagen oder dichroitische Schleier beim Fixieren zur Folge haben. —

Auch die Schätzung der Schwärzung in der Aufsicht ist nicht leicht. Ich gab einmal an, daß man über- und unterbelichtete Platten auch dann erkennen könne, wenn man sie gegen einen dunklen Hintergrund hält und dann die Oberfläche betrachtet. Erkennt man das Bild als Positiv, so liegt reichliche Belichtung vor. Das metallische Silber hat hier eine weißlichere Form als bei schwach belichteten Platten. Ihr Extrem findet die in der Aufsicht weißliche Form bei den nassen Kollodiumplatten und bei den für die Ferrotypie (z. B. mit einem Azetat-Zusatz) entwickelten Bromsilbergelatineschichten. Die Aufsichtsschwärze ist also je nach der Behandlung und auch je nach der Form des ursprünglich vorhanden gewesenen Silberhaloids sehr verschieden. —

Dem Versuch von Huggins, dem es 1882 gelang, einen besonders hellen Koronastrahl außerhalb der Totalität auf Chlorsilberpapier abzubilden, legt Hnatek doch zu geringen Wert bei. Gerade hieraus wäre viel zu lernen, wenn es darauf ankommt, außerordentlich geringe Helligkeitsunterschiede (z. B. 501 : 500) abzubilden.

(Eingegangen am 27. Juli 1917.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1918. Heft 7 u. 8.

Das Bogenspektrum des Wolframs nach i. A.

Von

Maria Belke.

(Schluß.)

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2769,88	2	2769,746	4 r	2798,57	1	2798,454	2
70,36	1	70,211	2	99,13	1	99,039	2
71,02	2	70,883	4 r	99,78	1	99,684	2
71,75	1	71,624	2	2800,03	2	99,929	4
72,61	1	72,481	2	00,12	1 u	2800,090	1
73,84	2	73,704	3	01,27	2	01,175	3
74,12	3	74,007	5 r	02,06	1	01,956	1
74,60	3	74,483	5 r	03,05	2	02,959	1
75,54	1	—		04,12	2	04,021	1
76,22	1	76,091	2	04,33	2	04,244	3
76,65	1	76,510	2	04,80	2	—	
77,40	1	77,270	1	05,74	2	05,633	2
78,80	1	78,692	1	06,04	2	05,930	2
79,41	1	—		07,81	2	07,725	2
79,81	3	79,729	2	08,00	1	07,933	1
80,40	2	80,290	2	08,66	1	08,572	2
81,96	1	—		09,34	1	09,228	1
82,25	1	—		09,69	1	09,589	1
82,79	1	—		11,24	1	11,124	1
83,21	2	83,126	3	11,65	1	11,534	1
83,79	1	—		13,23	2	13,126	2
85,97	2	85,889	1	14,65	1 u	—	
86,63	1	86,520	2	15,50	2	15,419	1
88,06	2	87,986	2	16,26	1	—	
89,20	2	89,076	3	16,40	1	—	
89,48	1	89,376	1	16,75	1	—	
89,78	2	89,683	3	17,65	1	—	
90,67	1	90,569	2	18,18	3	18,068	5 r
92,07	2	91,960	3	—		18,126	2
92,33	1	92,216	1	20,21	1	—	
92,62	1	92,528	2	20,80	1	20,713	1
92,85	3	92,702	5	21,41	1	21,317	1
93,24	1	93,100	2	21,62	1	—	
93,60	1	—		22,70	2	22,589	2
94,26	1	—		23,82	2	23,718	2
96,25	2	96,152	2	26,20	1	26,093	1
97,30	1	97,202	2	27,27	1 u	27,159	1
97,56	1	97,473	2	27,40	2	27,291	2
97,71	1	97,630	2	28,90	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2829,95	2	2829,833	3	2869.20	1	2869,111	2
30,41	2	30,296	3	69,69	1	69,616	1
31,50	5	31,387	5	70,65	1	—	
32,58	2	32,479	1	70,73	1	—	
33,06	1	32,959	1	71,02	2	70,914	3
33,78	3	33,634	4	71,45	2	71,376	3
34,25	1	34,153	1 u	72,60	1	72,504	1
35,50	1	—		73,51	1	—	
35,76	2	35,644	3	75,29	2	75,216	2
36,35	2	36,258	1	77,02	1	76,936	2
37,46	2	37,353	3	78,15	1	78,081	1
37,88	1	37,769	1	78,80	3	78,721	4
38,77	1	38,681	1	79,20	3	79,110	5 r
38,99	1	38,897	2	79,50	3	79,400	5 r
39,44	2	39,343	3	80,75	2	80,632	2
40,23	1	40,104	1 u	81,17	1	—	
40,35	1	40,226	1 u	82,28	1	82,196	1
40,85	1	—		83,37	1 u	—	
41,67	2	41,574	3	83,69	1 u	—	
42,66	1	42,569	1 u	84,29	2	84,181	3
43,89	1	43,786	1	84,73	1	84,642	1
45,01	1	44,921	1	86,03	1	85,921	1
46,49	1	—		86,75	1	—	
47,44	1	47,359	1	87,77	2	87,660	3
47,90	2	47,831	2	88,40	1	88,305	1
48,10	3	48,029	3	88,90	1 u	88,788	1
49,57	2 d	49,474	1	90,09	1	89,966	2
50,48	1	50,394	1	91,09	1	—	
50,90	2	50,806	2	92,24	1	92,121	1
52,48	1	—		92,55	1	—	
53,55	2	53,501	3	92,70	1	92,606	1
53,93	2	53,841	2	93,24	1	93,125	2
55,04	1	—		93,71	1	93,622	2
55,41	2	55,354	2	94,34	1	94,255	2
55,52	1	—		94,63	1	—	
56,09	2	56,033	4	94,72	1	94,618	1
56,20	1 u	—		96,10	3	96,010	4 r
57,21	2	57,144	3	96,55	4	96,445	6 r
58,11	2	58,047	3	97,00	1	—	
58,50	1	58,428	1	97,31	1	97,197	2
58,84	1	58,747	2	98,35	1	98,252	2
59,87	1	59,783	1	2900,60	2	2900,515	3
59,96	1	59,868	1	00,94	1	00,809	2
60,25	1	60,174	1	01,89	2	01,787	2
60,80	1	—		02,15	1	02,041	2
61,53	1	61,451	2	02,30	1	02,200	2
62,54	1	—		02,72	1	02,606	1
62,87	1	—		04,17	1	—	
63,10	2	63,017	3	04,91	1	04,783	3
63,98	2	63,893	2 z. m. Fe	05,28	1	05,180	2
65,40	1	65,320	2	05,70	1	05,598	1
65,65	1	65,577	1	06,67	1	06,581	1 u
66,15	3	66,071	4	06,83	1	06,731	2
66,46	2	66,383	2	07,36	1	07,260	2
67,65	1	67,566	1 z. m. Fe	08,35	1	08,264	2
68,86	1	—		08,49	1	08,398	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2909,21	2	2909,125	3	2955,03	2	2954,914	3
09,72	1	09,632	1	56,78	1	56,676	1
10,57	3	10,481	4	56,93	1	—	
11,12	3	11,001	4	57,66	1	—	
12,32	1	12,245	2	58,05	1	57,931	1
12,85	1	—		58,87	1	58,730	1
15,20	2	15,112	2	58,96	1	58,846	1
15,70	2	15,588	3	60,29	2	60,146	3
16,19	1	16,109	2	61,15	1	61,023	1
17,38	1	17,300	2	61,83	1	61,715	1
17,79	1	17,669	2	63,56	1	—	
18,35	2.	18,253	4	63,93	1	63,783	1
18,74	1	18,633	2	64,66	3	64,520	5
19,39	1	19,300	1 u	66,00	1	—	
19,80	1 u	—		66,10	1	—	
21,25	2	21,121	2	66,69	2	66,578	3
22,03	1	21,906	1	67,20	2	67,073	2
23,21	2	23,100	4	67,66	2 u	67,554	2
23,65	2	23,548	4	68,35	1	—	
25,25	3	25,132	3	68,47	1 u	—	
26,55	1	—		68,90	1	—	
27,10	2	26,984	3	69,75	2	69,638	1
27,64	1	27,532	1	71,34	1	—	
28,04	1	27,934	2	71,80	2	71,675	3
28,30	2	28,196	2	72,64	1	72,497	1
28,75	2	28,661	2	73,05	2	72,919	3
30,26	2	30,155	3	74,16	1	74,027	2
32,13	1	32,047	1	74,47	1 u	—	
32,31	1	32,221	1	76,60	1	—	
33,10	1	—		76,90	2	76,802	3
35,10	3	34,994	5 r	77,24	2	77,104	3
35,71	1	35,632	2	77,34	2	77,214	3
36,11	2	36,014	4	77,79	1	—	
36,76	2	36,680	2	78,75	1	—	
37,26	2	37,149	3	79,85	1	79,727	3
37,73	1	37,673	1	79,98	3	79,860	5
38,60	1	38,508	2	81,26	1	—	
39,15	2	39,055	3	81,75	1	81,636	1
39,27	1	39,185	2	82,75	2	82,620	3
40,30	1	40,210	1	82,9	1 u	—	
41,04	1	40,954	2	84,28	2	84,154	3
41,34	1	41,255	2	85,78	1	85,668	1
42,25	1	—		85,98	1	—	
42,56	1	42,459	2	86,30	1	86,192	1
43,43	1	43,338	2	87,40	1	—	
44,06	1	43,972	2	88,07	1	87,968	1
44,51	5	44,410	7 r	89,00	1	—	
45,75	1	—		90,61	2	90,512	3
46,60	1	46,527	1	90,83	2	90,719	3
47,08	5	46,992	8 r	92,08	1	—	
47,50	3	47,393	6	92,30	1	92,181	1
49,20	1	49,130	1	93,06	1	92,932	2
50,80	1 u	—		93,73	3	93,616	4
51,54	1	51,418	1	95,38	3	95,264	3
51,91	1	—		95,86	1	95,745	1
52,39	2	52,298	3	96,13	1	95,994	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2997,10	1	2996,982	2	3048,20	1	3048,131	1
97,75	1	97,612	2	48,73	2	48,667	2
97,91	3	97,794	5	49,11	2	49,009	2
98,40	1	98,290	1	49,45	1	49,360	1
98,81	1	—		49,79	2	49,694	6 r
3000,33	2	3000,243	3	50,10	1 u	50,009	2
00,50	1	—		51,42	1	51,300	2
02,09	2	01,983	3	51,55	1 u	—	
02,95	1	02,827	2	52,02	1 d	51,935	1
04,35	1 u	—		52,94	1	52,827	1
05,13	1	05,012	2	53,08	1	—	
06,43	1	06,319	2	54,14	2	54,020	3
06,77	1	06,660	1	55,52	2	55,401	3
07,47	1	07,410	1	56,35	1	56,229	2
08,85	1	08,764	1	58,65	1 u	—	
09,20	3	09,085	5	58,89	1 u	—	
10,55	2	10,426	2	59,96	1	59,825	1
10,80	1 u	—		61,80	1 u	—	
11,81	1	11,682	2	62,65	2	62,601	2
13,32	2	13,206	2	63,06	1	62,893	1
13,93	3	13,796	3	63,33	2	63,183	3
16,57	3	16,475	5	63,71	1	—	
17,55	3	17,447	6 r	65,07	2	64,938	1
18,05	1	17,942	1	65,46	1	—	
20,33	1	20,220	2	65,77	1	—	
21,74	1	21,620	2	66,01	1	—	
22,12	1	21,996	2	66,54	1	—	
23,27	1	23,162	1	68,35	1	—	
23,76	1	—		69,62	2	69,470	1
24,60	2	24,506	2	71,06	1	—	
25,01	3	24,931	5	71,84	1	—	
25,38	2	25,268	3	73,13	1 u	—	
26,76	1	26,683	3	73,43	3	73,287	1
26,85	3	26,794	3	73,85	2	73,695	2
27,62	1	—	2	74,25	2	74,094	3
27,87	1	27,804		74,51	1	—	
29,30	1	29,227	1 z. m. Fe	75,37	1	75,227	1
30,44	1	—		75,46	1	—	
31,47	1	—		76,30	1	76,182	1
32,53	1 u	—		76,95	1	—	
33,65	3	33,585	2	77,63	1	77,529	1
34,29	2	34,204	3	79,15	1	—	
36,73	1 u	36,669	1	79,35	1	79,235	2
37,52	1	—		80,17	1	—	
38,57	1	—		80,55	2	80,431	2
38,80	2	38,720	1	80,83	2	80,709	2
39,40	2	39,320	3	81,52	1	81,385	1
41,84	2	41,749	2 z. m. Fe	82,00	2	81,875	2
41,96	3	41,876	5 r	84,35	1	—	
42,38	1	42,287	1	84,53	1	—	
42,54	1	—		85,00	4	84,834	2
43,10	1	43,020	1	—		84,918	2
43,91	4	43,819	6	85,46	1	—	
45,67	1	45,585	1	85,73	1	—.	
46,53	3	46,452	5 r	87,10	2	86,981	2
47,62	2	47,572	2 z. m. Fe	87,78	1	87,650	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3089,19	1	3089,066	2	3136,16	2	3136,076	3
89,28	2	89,193	2	36,67	1	—	
89,42	2	89,321	2	37,75	1	37,641	2
90,17	1	—		38,03	1	37,921	1
90,55	1	90,425	1	38,99	1	38,886	1
90,70	2	90,593	2	39,53	1	39,430	1
92,39	2	92,293	2	40,26	1	—	
92,64	1	—		40,54	2	40,420	2
93,45	1	—		40,87	2	40,758	3
93,63	3	93,515	5	41,30	1	41,183	1
94,15	1	94,034	1	41,53	2	41,430	3
94,80	1	—		42,25	2	42,154	3
95,15	1 u	—		42,83	1	—	
96,14	1	96,013	1	43,30	1 u	43,228	2
96,57	1	—		45,33	1	—	
96,97	1	—		45,64	2	45,545	3
98,55	2	98,449	2	45,90	1 u	—	
99,15	1	—		46,48	2	46,359	2
3101,48	1 u	—		48,20	1	—	
01,69	1 u	—		49,98	1	49,855	2
02,32	1 u	—		52,18	1 d	52,000	1
03,18	1	—		52,60	1	52,395	1
04,03	1	—		53,09	2	52,958	3
04,20	1	—		55,20	2	55,095	2
04,55	1	3104,422	1	55,63	1	55,518	2
06,02	3	05,879	4	57,15	1	—	
07,35	3	07,233	4	58,93	1	58,805	3
08,12	3	08,019	3	59,30	2	59,185	1
11,23	2	11,122	2	59,67	1 d	59,420	1
12,07	1	11,961	1	60,14	1	60,020	2
12,99	1	—		62,05	1	—	
14,70	1	14,583	1	63,52	3	63,419	4
15,60	1 u	—		64,12	1	—	
16,34	1	16,215	1	64,54	2	64,442	4
16,45	1	—		65,49	2	65,380	3
17,00	1	16,869	1	66,84	1	66,744	1
17,49	1	17,389	1	67,35	1	—	
17,70	3	17,580	3	67,69	1	67,583	3
18,46	2	18,360	1	69,98	1	68,975	1
18,89	1	18,790	1	70,04	1	69,938	2
19,35	1	—		70,34	2	70,212	3
19,88	2	19,773	3	71,75	1	—	
20,29	3	20,192	3	76,05	1	75,954	2
20,85	2	20,738	2	76,69	3	76,602	4
21,26	2	21,170	2	77,30	3	77,187	2
21,94	1 u	—		78,11	1	—	
24,60	1	24,511	1	78,35	1	78,254	2
24,86	1	24,737	1	79,15	2	79,964	3
25,49	2	25,363	3	79,53	1	—	
27,45	2	27,344	3	80,41	1	80,307	1
28,06	1 u	—		80,85	2	80,750	4
30,25	1	30,164	1	81,93	2	81,819	2
30,57	1	30,465	1	82,97	2	82,860	3
31,14	1 u	—		83,62	2	83,518	3
33,79	1 u	33,724	1	83,85	1	83,750	1
34,00	3	33,895	4	84,16	2	84,051	3

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3184,53	2	3184,423	3	3238,61	1	3238,494	2
85,30	1	85,210	1	38,78	1 u	38,692	1
86,84	1	86,746	2	41,55	1	41,409	1
87,05	1	—		42,15	2	42,026	3
87,85	1	87,769	1	43,45	1	—	
88,48	1	—		49,96	1	—	
89,33	2	89,239	3	51,39	2	51,219	2
91,35	1	—		52,45	2	52,289	3
91,70	3	91,577	1	52,77	1 u	—	
92,50	1	92,392	1	54,50	2	54,353	4
93,02	1	—		55,20	1	55,062	1
94,65	1 u	—		56,06	2	55,959	2
95,16	1	95,071	2	56,34	2	56,227	3
96,13	1 u	—		56,59	1 u	—	
98,37	1	—		58,27	1	58,137	2
98,93	3	98,843	5	59,56	2	59,434	1
99,40	1	99,308	1	59,80	3	59,659	2
3200,06	2	99,966	2	61,30	2	61,160	3
00,53	1	—		63,24	2	63,099	3
00,83	1	3200,729	1	64,49	1	64,337	1
01,69	1	01,579	1	65,27	2	65,145	2
03,15	1	03,054	2	66,21	1	—	
03,46	1	—		66,30	1	—	
05,63	1	05,503	2	66,75	2	66,618	3
06,00	1	—		66,89	2	66,762	2
06,50	1	—		68,25	1	68,128	2
07,37	3	07,248	5	68,70	1	68,582	1
07,88	1	07,799	1	69,04	2	68,924	2
08,18	1	08,098	2	69,75	2	69,626	2
08,36	2	08,279	4	70,39	2	70,269	2
08,65	1	08,566	2	71,75	1 u	—	
10,85	1	—		72,13	1	—	
13,28	1	13,142	1	73,27	1	—	
15,23	1 u	—		73,61	1	—	
15,70	4	15,578	2	74,74	1 u	—	
16,33	1 u	—		77,04	1	—	
17,83	1	—		78,65	1 u	—	
18,75	2	18,612	3	79,12	2	79,035	1
20,21	2	20,070	3	79,30	1	—	
21,37	3	21,220	5	79,70	2	79,588	2
21,76	1	21,625	2	80,40	1	—	
22,06	3	21,919	3	82,07	2	81,944	3
22,82	1	—		83,69	1	83,561	1
23,26	1	23,126	2	84,42	1	—	
25,77	2	25,636	2	85,14	1	—	
26,07	1	—		86,13	1	—	
27,64	1	27,498	2	86,70	1	86,570	1
28,36	1	—		88,85	1	—	
29,77	2 u	29,645	2	90,64	1	90,513	1
32,29	1	32,135	2	90,77	1	—	
32,37	1	32,232	1	91,16	1	—	
32,65	2	32,489	2	91,65	1	—	
32,78	2	32,654	2	91,82	1	—	
35,14	2 d	34,996	2	92,95	1	92,804	1 u
36,03	1	35,922	2	93,05	1	—	
37,23	2 Mo?	37,091	3	93,84	3	93,711	3

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3295,70	1 u	—		3350,75	1	—	
96,32	1	—		51,33	1	—	
98,25	2	3298,128	2	52,14	1	—	
97,73	1	—		53,10	1	—	
99,45	1	—		53,70	1	3353,552	1
99,85	1 u	—		53,88	2	53,736	2
3300,49	1	—		54,60	2	54,451	5
00,97	4	3300,819	5	56,85	1	—	
01,93	1	—		57,24	1	—	
02,95	1	—		58,57	1	—	
03,45	1	—		58,75	1	—	
03,76	1	—		60,90	1	—	
04,60	1	—		61,26	1	61,101	1
05,69	1	05,565	2	62,01	1	—	
06,47	1	—		62,11	1	—	
09,60	1	09,475	2	63,50	2	63,341	2
11,25	1	—		63,93	1 Mo?	—	
11,53	3	11,389	4	65,04	1 u	—	
14,15	1	14,021	1	66,06	1	65,941	1
14,66	1	—		67,35	1	—	
15,23	2	15,094	2 u	67,70	1	—	
16,22	2	16,091	3	67,78	1	—	
17,03	1	—		69,83	1	69,692	1
17,21	1	—		70,31	1	—	
18,12	2	17,997	2	70,65	1	70,520	1
19,79	1	—		70,82	1	—	
20,50	2	20,364	3	71,21	3	71,052	2
21,26	1	—		71,50	2	71,358	2
21,73	2	21,569	2	73,38	1	—	
22,40	2	22,253	2	73,89	3	73,756	3
23,55	1	—		75,26	2	75,120	2
24,20	1	—		76,26	1	76,147	1
24,82	1	—		77,04	1	—	
25,10	1	—		78,65	1	—	
26,33	3	26,194	5	78,82	1	—	
26,51	1 u	—		79,20	1	—	
27,75	1	27,629	2	79,40	1	—	
28,25	2	28,121	2	80,13	1	—	
30,70	1	—		81,89	2	81,735	2
31,84	4	31,678	5	82,25	1	82,097	1
36,69	1	—		82,75	2	82,606	2
36,99	1	—		84,48	2	84,340	2
37,63	1	—		84,75	1	—	
37,82	2	37,682	1	85,03	1	—	
40,26	1 u	—		85,95	1	—	
41,60	1 u	—		86,23	2	86,102	2
42,12	1 u	—		86,93	1	—	
42,63	1	42,462	2	88,95	2	88,830	2
43,39	2	43,247	3	91,24	2	91,102	2
43,54	2	43,417	1	91,58	2	91,531	2
43,90	1	—		92,88	1	—	
44,56	1	44,446	1	93,88	1	—	
45,24	2	45,090	2	94,76	1	—	
46,00	2	45,858	3	95,61	1	—	
46,24	1	—		95,95	2	95,817	2
49,19	1	—		97,60	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3398,13	2	3398,099	2	3447,37	1	—	
98,73	1	—		47,82	1	—	
99,06	1	—		48,06	1	—	
3400,65	1	—		48,30	1	3448,222	1
01,55	1	3401,396	1	48,92	2	48,842	3
02,05	1	01,892	1	49,42	1	—	
02,90	1	—		49,53	1	—	
03,94	1	—		49,97	1	—	
04,37	1	04,229	1	51,89	2	51,752	2
04,94	1	04,802	1	52,06	1	—	
05,40	1	05,276	1	52,75	1	52,630	1
06,95	1	06,834	1	56,50	1	—	
07,75	1	07,639	1	57,50	1	57,372	1
08,51	2	08,388	3	57,84	2	57,726	3
09,15	1	—		58,44	1	58,325	2
09,59	1	09,442	1	59,15	1	—	
09,75	1	—		59,65	2	59,527	2
10,64	1	—		61,48	1	—	
11,04	1	10,880	1	61,83	1	—	
11,15	1	—		63,37	2	63,252	3
12,20	1	—		63,65	1	63,515	1
13,11	3	12,969	3	65,53	1	—	
13,70	3	13,539	3	67,00	1 u	—	
15,68	1	—		68,01	1	67,885	1
16,75	1	16,626	1	68,52	2	68,405	3
18,38	1	—		71,49	1	—	
18,63	1	—		76,00	2	75,836	3
19,40	1	19,288	1	76,66	1	—	
20,48	1	20,358	1	77,40	1	—	
22,07	2	—		78,09	2	77,951	3
23,45	1	23,302	1	78,82	1	—	
23,94	1	—		79,05	1	—	
24,98	1 u	—		80,63	1	—	
25,17	1 u	—		81,49	1	—	
25,67	1	25,546	1	81,98	2	81,828	3
27,85	3	27,720	3	82,94	1	—	
29,72	3	29,604	3	85,44	2	85,295	1
30,36	1	30,269	1	85,65	2	85,507	3
30,52	1	—		86,27	1	—	
31,00	1	—		89,44	2	89,293	2
33,22	1	—		91,07	1	—	
33,94	2	33,791	2	91,28	1	—	
34,93	1	—		91,97	1	91,836	1
35,36	1	—		92,44	1	—	
35,83	1	35,724	1	93,17	1	—	
38,35	1	—		93,35	1	93,198	1
38,93	1	38,824	1	94,92	1	—	
39,04	1	—		95,42	4	95,250	5
40,10	1 u	—		99,78	1	99,633	1
42,06	1	41,975	1	3500,45	2	3500,287	3
43,13	3	43,014	3	03,19	2	03,044	2
44,72	1	44,614	1	03,72	1	03,567	2
45,50	1	45,411	1	04,56	1	—	
45,81	1	45,726	2	04,79	1	04,658	1
46,99	1	—		06,78	1	06,649	2
47,20	1	—		07,44	2	07,294	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3508,04	1	—		3565,78	1	—	
08,23	1	—		67,40	1	—	
08,90	2	3508,746	3	67,81	1 u	—	
09,16	2	09,025	2	68,19	2	3568,045	1
09,82	1	09,674	1	68,55	1	—	
10,20	3	10,041	5	69,15	2	68,993	3
12,77	1	—		69,36	2	69,233	2
16,11	1	15,971	1	69,74	1	—	
16,89	1	—		70,82	3	70,662	6
17,64	2	17,516	2	72,63	2	72,477	1
18,61	2	18,485	3	73,56	2	73,415	2
21,87	1	21,717	2	74,10	1	—	
22,05	2	21,916	3	75,38	3	75,230	2
24,37	1	24,243	1	76,10	3 d	75,979	3
24,79	1	—		76,51	2	76,384	2
27,00	2	26,859	3	80,45	1	—	
27,13	2	27,004	3	81,37	2	81,233	2 z. m. Fe
27,74	1	—		82,02	1	—	
28,06	1	—		82,37	1	82,242	1
28,64	1	—		83,07	1	—	
29,71	1	29,600	1	84,26	2	84,109	3
30,88	1	30,761	2	89,80	2	89,699	1
31,16	1	31,027	2	91,00	2	90,830	4
31,23	1	—		91,91	1	91,771	1 u
35,41	1	—		92,13	1	—	
35,70	3	35,551	1	92,56	2	92,426	4
37,60	3	37,455	4	93,00	1	—	
38,74	1	38,634	2	93,13	1	—	
39,45	1	—		93,70	1	—	
40,05	1	—		94,15	2	93,979	2
40,86	2	40,741	2	94,71	2	94,538	2
41,76	2	41,648	2	95,05	2	—	
42,77	1	—		96,60	1	—	
43,22	1	—		96,78	1	—	
43,83	1	43,719	1	97,43	2	97,271	3
44,93	1	44,801	2	97,86	1	97,721	1
45,09	1	44,981	2	98,12	1	—	
45,39	4	45,234	6	99,04	2	98,885	3
47,58	1	47,480	1	3600,45	1	—	
48,36	1	48,269	2	01,99	1	—	
49,17	1	49,063	1	04,04	1	—	
50,85	1	50,694	1	06,22	3	3606,074	3
50,99	2	50,850	3	06,44	3 d	06,344	2
51,16	2	51,037	3	07,20	2	07,070	3
51,43	1	51,282	1	13,94	2	13,793	2
52,49	1	—		14,39	1	—	
54,35	2	54,220	3	14,95	1	—	
55,34	1	—		15,67	1	—	
55,90	1	55,760	1	16,53	1	—	
57,35	2	57,213	3	17,67	6	17,522	8 r
59,23	1	—		19,93	1	—	
59,85	2	59,714	2	22,51	2	22,352	3
60,24	1	—		23,66	1	23,513	2
61,41	1	—		24,63	1	—	
63,61	2	63,457	2	25,57	2	25,408	3
65,32	1	—		27,39	2	27,246	3

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3628,54	1	—		—		3683,399	3
30,47	2	3630,324	3	3684,07	2	83,945	3
30,96	2	30,830	3	84,81	2	84,663	2
32,10	4	31,959	5	85,15	1	85,023	2
32,85	2	32,719	2	85,74	1	—	
33,72	1	—		88,20	3	88,069	5
35,55	1 u	—		88,57	1	88,423	2
36,85	1	36,740	1	89,19	1	—	
37,51	2	37,393	3	90,03	2	89,877	3
38,04	1	37,942	1	90,43	2	90,261	3
40,27	2	40,144	3	91,72	1	—	
41,53	3	41,419	5	92,88	1	92,725	1
42,00	1	41,862	2	94,65	2	94,503	1
42,96	1	—		95,08	1	—	
43,44	1	—		95,36	1	—	
45,70	1	45,602	1	97,00	1 u	—	
46,65	2	46,530	2	97,60	1	—	
47,28	1	—		98,85	2	98,715	2
47,64	2	47,531	3	99,55	2	99,411	3
49,15	1	49,023	1	3700,78	1	—	
51,13	2	51,008	3	02,46	2	3702,316	3
52,90	1	—		03,50	2	—	
53,69	1	—		03,75	2	03,596	2
54,32	2	54,204	3	04,94	2	04,791	2
56,30	1 u	—		05,64	2	05,485	2
56,80	1	56,680	1	08,09	4	07,929	6
57,73	1	57,590	3	08,67	1	—	
58,51	1	58,368	1	10,43	1	—	
59,48	2	59,315	1	11,62	1	11,481	1
59,68	1	—		13,17	1	—	
60,30	1	60,171	1	14,36	1	14,238	2
60,54	1	60,369	1	14,98	1	—	
60,77	1	60,609	2	15,17	1	15,046	2
61,39	1	—		16,20	1	—	
63,30	1	63,150	1	16,55	1	—	
63,52	2	63,360	3	16,86	1	16,735	1
63,98	1	63,824	1	17,23	2	17,099	2
66,04	2	65,881	2	19,52	2	19,412	3
66,98	1 u	66,814	1 u	20,65	1	20,522	2
67,33	2	67,183	3	22,39	2	22,254	3
67,85	2	67,719	3	24,00	1	—	
68,80	2	68,664	3	25,29	1	25,171	2
69,45	1	—		28,00	1 u	—	
70,95	1	70,771	1	28,40	1	28,285	1
72,33	1	72,181	1	29,32	1	—	
73,02	1 u d	—		30,57	2	30,429	3
74,35	1	—		32,71	1	32,552	1
74,72	2	74,584	3	36,34	1	36,220	1
75,69	3	75,559	3	38,00	1	—	
76,47	1	—		38,28	1	—	
76,94	2	76,805	2	39,05	2	38,899	2
79,72	2	79,614	3	39,64	2	39,488	2
80,79	1	—		41,89	2	41,714	3
81,02	1	—		42,80	2	42,689	2
82,24	3	82,101	5	43,98	1	43,820	2
83,50	3	83,316	3	44,25	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3745,05	1 u	—		3805,63	1	—	
47,60	1 u	—		07,80	1	—	
49,81	2	3749,661	3	08,00	1	—	
50,82	1 u	—		09,37	3	3809,239	5
51,60	1	51,432	2	10,05	1	—	
53,64	1	53,487	1 u	10,54	2	10,395	3
54,30	1 u	—		10,96	2	10,804	4
55,02	1	—		12,83	1	—	
55,64	1	—		15,91	1	—	
56,53	1	—		16,53	2	16,393	1
57,01	1	56,878	1	17,62	4	17,489	6
57,24	2	57,093	3	20,25	2	20,115	2
57,50	1	57,345	1	24,26	2	24,148	1
58,05	2	57,929	3	24,49	2	24,392	2 u
60,25	2	60,133	4	26,35	2	26,198	2
60,79	1	60,644	2	27,05	1	—	
61,79	1	61,623	2	27,48	1	—	
64,48	1	64,316	2	29,00	1	—	
65,47	1	—		29,24	2	29,133	3
67,58	1	67,419	1	30,26	1	—	
67,99	2	67,846	2	30,85	1	30,723	2
68,60	3	68,448	5	31,13	1 u	—	
69,35	2	69,213	3	32,41	1	—	
70,04	2	69,869	3	32,78	1	32,647	1
70,75	1	70,608	1	33,00	1	—	
72,20	1	—		34,19	1	34,047	1
72,61	2	72,430	2	35,19	3	35,058	5
73,85	2	73,707	4	36,01	1	—	
75,57	1	75,447	2	36,63	1	—	
78,28	1	78,144	1	37,07	1	36,966	2
78,69	1	78,556	2	38,41	1	—	
78,80	1	78,684	2	38,63	3	38,514	4
80,11	1	79,971	1	39,36	1	—	
80,91	3	80,770	5	42,46	2	42,307	2
81,74	1	—		46,32	3	46,225	5
81,97	1	81,836	2	47,37	1	—	
82,80	1	—		47,61	2	47,501	3
83,85	2	83,731	3	51,47	1	—	
85,20	1	—		51,70	1	51,570	1
86,51	1	86,375	2	52,13	1	—	
86,81	1	—		52,96	1	52,834	1
91,13	1	—		53,35	1	—	
91,34	1	—		53,65	1	—	
91,94	1	—		53,90	1	—	
92,90	2	92,768	4	55,66	2	55,548	3
93,46	1	—		57,44	1	57,293	1
94,49	2	94,349	3	59,41	2	59,298	3
96,43	2	96,290	2	61,20	2	61,060	2
97,07	1	—		61,36	2	61,240	2
99,05	1	98,926	2	63,60	1	63,475	1
3801,68	2	3801,527	2	64,21	2	64,108	3 Mo?
02,08	2	01,925	3	64,49	2	64,335	3
03,09	1	02,938	1	65,47	1	65,324	1
03,60	1	—		66,18	2	66,054	2
04,25	1	04,087	2	67,53	1	—	
05,13	1	—		68,11	3	67,986	5

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3868,70	1	3868,579	2	3944,95	1	3944,803	1
69,20	1	—		45,33	1	—	
69,46	1	—		46,13	1 u	—	
72,63	1	—		46,44	1	46,313	1
73,00	3	72,835	4	48,13	2	47,991	3
74,55	2	74,414	2	50,25	1	—	
75,80	2	75,691	2	51,31	1	—	
78,66	1	—		52,04	1	51,883	1
79,14	1	—		52,40	1	—	
79,34	1	—		52,67	2	52,529	3
80,20	1	80,081	1	53,04	1	52,909	2
80,89	1	—		53,30	2	53,166	3
81,25	1	—		53,87	1	53,720	1
81,54	3	81,402	5	55,43	3	55,317	4
83,96	1	83,837	1	59,04	2	58,884	3
86,59	1	86,451	2	61,90	1	—	
89,04	1	—		62,48	2	62,335	3
90,57	1	90,430	1	63,85	1	—	
90,90	1	90,750	1	65,14	1	65,003	2
91,41	1	—		65,30	2	65,150	3
92,48	1	92,338	1	66,90	1	—	
92,85	2	92,729	3	68,31	1	68,173	1
93,60	1	93,478	1	68,72	2	68,594	2
94,07	1	93,930	1	69,33	2	—	
98,07	2	97,914	2	70,98	3	70,806	3
3901,96	2	3901,835	1	72,15	1	72,002	1
02,84	1	—		72,98	1	—	
03,47	1	03,301	1	73,45	1	—	
04,12	1	03,987	1	75,61	2	75,470	3
06,12	1	05,980	2	76,05	1	75,897	1
07,35	1	07,211	1	76,45	1	76,289	1
11,45	1 u	—		79,43	2	79,293	2
12,96	1	12,824	1	80,47	1	—	
15,75	1 u	—		80,82	2	80,649	3
16,54	1	—		81,43	1	—	
17,75	1	17,641	1	83,07	1	82,876	1
18,75	2	18,603	2	83,15	1	82,969	2
20,21	1	—		83,47	2	83,294	3
22,48	1	22,339	1	87,69	1	—	
24,51	2	24,377	2	88,18	1	88,017	1
24,85	2	24,699	2	91,40	2	91,232	2
26,15	2	26,040	2	91,70	1	—	
30,36	1	—		92,94	1	92,760	2
30,60	2	30,485	2	94,09	1	93,913	1
31,10	2	30,976	2	94,97	1	—	
32,08	1	—		97,27	1	97,142	2
34,74	1	—		97,50	1	—	
35,18	2	35,048	3	97,92	1	—	
35,55	1	35,441	1	98,28	1	98,165	2
36,35	1	36,239	2	98,92	1	98,762	2
37,11	2	36,993	3	99,34	1	—	
37,76	2	37,637	2	4000,84	2	4000,702	4
39,59	1	39,450	2	01,54	2	01,379	3
40,08	1	—		05,60	2	05,408	3
41,98	1	41,837	2	06,06	1	—	
42,52	1 u	42,381	2	08,91	10	08,769	8

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4010,55	2	4010,384	2	4079,44	1	—	
11,16	1	—		79,96	1	4079,794	1
11,47	1	—		82,22	1	—	
11,96	1	—		83,13	3	82,972	4
13,35	1	—		83,87	1	83,722	1
15,08	1	14,943	1	87,59	1	—	
15,39	3	15,229	4	88,50	3	88,340	4
16,24	1	16,114	1	88,95	2	88,778	2
16,67	3	16,535	3	89,24	1	—	
17,49	1	—		89,56	2	89,392	2
18,45	1	18,312	2	90,50	1	—	
19,37	3	19,238	4	90,83	1	90,646	2
22,00	1	—		91,26	1	—	
22,27	2	22,123	3	91,40	1	—	
23,02	1 u	—		92,57	2	92,398	2
25,35	1	—		93,34	2	93,151	2
28,92	2	28,798	3	95,88	2	95,710	3
29,14	1	29,030	1	97,85	2	97,673	2
29,74	1	29,615	1	98,67	1	—	
30,10	1	—		99,21	2	99,029	2
31,81	1	—		4101,10	2	4100,899	1
32,54	1	—		02,05	1	01,855	1
35,50	2	35,368	2	02,85	5 R	02,713	5
36,99	2	36,870	3	06,86	1	—	
39,46	1	—		07,98	1	—	
40,01	2	39,869	2	08,69	2	08,538	2
40,72	1	40,600	2	09,90	3	09,758	4
42,53	1	42,402	1	10,75	2	10,573	2
44,05	1	43,909	1	11,97	3	11,819	4
44,43	2	44,300	2	12,64	1	12,487	1 u
45,74	4	45,615	5	14,98	1	—	
46,82	2	46,716	2	15,73	2	15,588	2
48,05	2	47,948	2	18,21	2	18,060	3
48,44	1	48,266	1	18,36	2	18,189	3
48,99	1	—		19,14	1	—	
52,50	1	—		21,05	2	20,863	2
54,09	2	53,948	3	22,21	2	22,025	1
55,38	1	55,243	1	23,25	2	23,064	1
55,79	1	—		23,99	1	—	
57,60	1	—		25,84	2	—	
59,07	1	—		26,97	2	26,808	3
59,40	1	—		27,42	1	—	
60,85	2	60,716	2	30,20	1	—	
64,94	3	64,799	3	32,39	1	32,216	1
65,50	1	—		33,60	2	33,492	1
66,16	1	66,005	1	36,53	1	—	
67,08	2	—		37,62	3	37,475	5
69,32	1	—		38,19	2	38,030	2
70,00	1	69,804	2	38,47	2	38,308	2
70,77	3	70,618	4	39,48	2	39,325	1
72,11	2	71,939	2	40,20	1	40,044	1
73,34	2	73,161	2	40,58	1	40,410	1 u
74,03	1	—		42,43	2	42,261	2
74,53	8 R	74,374	6	45,32	2	45,168	2
77,23	1	77,067	1	46,09	2	45,953	2
78,29	1	78,136	1 u	49,55	1	49,445	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4149,90	1	4149,749	1	4219,53	3	4219,383	5
52,36	1 u	—		20,45	1	—	
52,75	1	—		20,71	1	—	
54,83	3	54,678	2	21,90	1	—	
56,20	1	—		22,23	3	22,061	3
59,15	1 u	—		24,95	2	24,768	2
59,80	1 u	59,625	1 u	26,51	1	26,348	1
59,96	1	59,793	1	27,05	2	26,922	1
60,23	1	60,039	1	29,28	1	—	
60,55	2	60,353	1	31,50	1	—	
61,67	1	—		31,90	1	31,745	1
63,84	1	—		32,13	1	—	
64,13	1	—		32,76	1	—	
64,85	1	—		33,17	2	33,006	1
65,34	1	—		34,51	3	34,358	2
66,33	2	66,151	2	36,76	1	—	
67,05	1	—		40,30	2	40,150	2
68,85	2	68,664	2	41,62	4	41,451	3
70,20	1	—		43,51	1	43,359	1 u
70,73	3	70,538	3	43,80	1	43,642	1
71,40	3	71,189	5	44,52	5	44,374	4
71,99	1	—		45,70	1	—	
75,80	1	—		49,00	1	—	
76,19	1	—		49,61	2	49,464	2
76,80	1	—		51,01	1	—	
78,02	2	77,835	1	51,98	1	—	
80,40	2	80,245	1	52,07	1	—	
81,03	1 u	—		53,40	1	—	
81,55	2	—		54,20	2	54,066	2
82,50	1	—		54,46	2	54,29	1 u
83,04	1	—		54,80	1	—	
83,87	2	83,674	1	55,75	1	—	
83,96	2	83,834	2	58,15	1	—	
86,15	2	86,016	1 u	58,69	2	58,532	1
89,30	1	89,176	1	59,53	3	59,362	5
90,33	1	—		60,10	1	59,942	1
91,05	1	—		60,47	2	60,299	3
93,98	1	—		62,45	1	—	
94,12	1	—		63,49	3	63,318	5
97,72	1	—		65,06	1	—	
99,80	2	99,631	2	65,15	1	—	
4200,20	2	4200,031	2	66,70	2	66,547	3
01,06	1	—		67,93	1	—	
04,00	2	03,825	2	68,22	1	68,054	1 u
04,59	3	04,415	3	69,53	4	69,399	5
05,75	1	05,560	1 u	70,00	2	69,784	3
06,43	1	06,253	1 u	71,03	1	70,910	1 u
07,23	3	07,056	3	72,48	1	72,314	1
09,95	1	—		72,85	1 u	—	
10,38	1	—		73,89	2	73,694	2
13,05	1	—		74,72	2	74,554	3
14,22	1 u	—		75,10	1	74,939	2
15,15	1	—		75,33	1	75,153	1 u
15,52	2	15,387	2	75,64	2	75,497	3
18,71	2	18,561	2	76,20	1	76,030	2
19,17	1	—		76,89	2	76,752	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4277,10	1 u	—		4343,69	1	—	
77,42	1	—		44,78	1	—	
78,05	1	—		45,14	1	4344,977	1
78,56	1	4278,416	1	45,95	2	45,846	3
80,49	1	—		46,40	1	46,294	1
81,40	1	—		47,14	2	47,014	3
82,57	2	—		47,65	2	47,517	2
83,44	1	—		48,21	2	48,129	2
84,00	2	83,813	2	49,12	1	—	
86,18	2	86,021	3	53,30	1	53,115	1
86,35	1 u	86,226	1	53,46	1	53,304	2
87,16	1	—		54,86	1	54,731	1
88,50	1	—		55,07	1	54,908	1
90,31	1	90,152	1	55,33	2	55,179	3
91,70	1 u	—		61,25	2	61,075	1
92,30	1	—		61,71	1	61,550	1
92,90	1	92,743	1	62,00	2	61,822	3
94,25	2	—		63,95	1	—	
94,77	10	94,623	6 r	64,94	3	64,795	4
95,15	2 u	95,012	1	—		65,975	2
95,84	1 u	—		66,18	3	66,080	3
98,55	1	98,420	1	66,50	1 u	66,359	1
4302,28	8	4302,123	6	68,95	1	68,773	1
03,65	1	—		71,00	1	—	
05,08	1 u	—		71,92	1	71,749	1
05,50	1	—		72,72	3	72,539	3
05,79	1	05,634	1	73,28	1	—	
06,52	1	—		78,67	3	78,501	3
07,04	3	06,886	1	80,20	1	80,130	1
07,79	3	07,645	4	85,02	3	84,868	3
09,10	1	08,963	2	86,96	2	86,780	2
10,05	1	—		87,64	1	—	
10,44	1	10,266	2	90,03	2	89,851	3
11,78	1	—		94,28	2	94,092	2
12,53	1	12,354	2	94,74	1	—	
16,96	2	16,821	3	95,29	1	95,089	2
18,75	1	18,587	1	97,72	1	—	
20,05	1 u	—		98,45	1	—	
20,67	1	—		99,04	1	—	
22,95	1	22,754	1	99,45	1	—	
26,33	1	—		4400,41	1	4400,222	1
27,17	1	—		01,05	1	—	
27,58	1	27,418	2	02,90	1 u	—	
28,60	1	—		03,50	1	—	
30,50	1	—		04,15	3	03,961	2
30,83	2	30,670	3	04,65	1	—	
31,16	2	30,979	3	05,23	1	—	
31,82	1	—		06,20	1	—	
32,30	2	32,140	3	06,58	1	06,404	1
35,05	1	—		06,89	1	—	
38,40	1	38,278	1 r	08,48	3	08,285	3
39,22	1	39,080	1	08,91	1	08,720	1
39,61	1	39,463	2	10,10	1 u	—	
41,30	1	—		11,90	1	—	
42,95	1	—		—		12,206	4
43,40	1	—		12,90	3	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4413,19	1	4413,020	1	4476,69	1	—	
13,44	1	—		77,30	1 u	—	
14,05	1	—		77,53	1 u	—	
15,27	2	—		78,00	1	—	
15,89	2	15,719	2	78,62	1 u	—	
18,61	2	18,458	2	79,00	1	—	
19,00	1	18,816	1	79,39	1 u	—	
19,44	2	19,264	1	79,75	1	—	
20,63	3	20,474	3	80,80	1	—	
21,20	2	21,015	2	81,16	1	—	
22,02	2	21,852	2	81,45	2	4481,201	2
22,68	1	—		83,70	1 u	—	
23,98	2	23,785	2	84,37	10	84,197	6
25,09	1	24,914	1	85,30	1	—	
25,18	1	—		85,66	1	—	
26,10	2	25,924	2	85,98	1	—	
27,55	2	—		87,63	1 u	—	
28,65	1	28,494	1	89,19	2	89,024	1
32,38	1	32,193	1	90,10	1 u	—	
33,80	1 u	—		90,50	1 u	—	
34,25	1 u	—		92,50	2	92,334	1
35,60	1	—		94,13	3	93,978	2
35,91	1	35,745	1	94,67	3	94,518	2
37,09	3	36,912	3	95,47	3	95,315	3
38,46	2	38,300	2	96,44	1	—	
39,86	2	39,725	2	97,86	1	—	
41,97	2	41,820	2	98,63	2	98,474	2
44,22	1	—		99,30	1	—	
44,62	1	—		4502,29	1	—	
45,31	3	45,161	2	03,30	1 u	—	
49,19	3	49,018	3	04,31	2	4504,167	1
50,53	2	50,361	2	05,01	3	04,865	3
52,23	1	—		09,50	1	—	
53,80	1	—		09,94	1	—	
54,24	1 u	—		10,50	1 u	—	
55,60	2	55,471	2	13,07	3	12,913	3
56,27	2	56,118	2	13,48	3	13,305	2
58,24	2	58,100	2	14,18	1	—	
58,45	2	58,304	2	14,50	1	14,320	1
59,35	1 u	—		16,05	1	15,890	1
60,65	3	60,507	3	17,53	2	17,375	2
62,69	1	62,523	1	19,34	2	19,181	2
63,66	2	63,507	2	23,60	1	—	
66,50	3	66,357	3	24,05	1	—	
66,90	3	66,740	4	29,92	2	29,777	2
67,82	1	—		30,63	3	30,479	2
68,46	1	—		34,50	1 u	—	
68,94	1 u	—		34,86	3	34,726	2
69,89	1	—		35,21	3	35,065	3
70,96	1 u	—		36,80	3	36,668	2
71,50	1 u	—		39,85	1	—	
72,02	1 u	—		40,46	1	—	
72,67	1	72,528	1	43,08	2	42,900	2
74,22	2	74,039	2	43,45	1	43,290	1
75,45	1	—		43,71	5	43,524	3
75,77	1	—		44,73	2	44,585	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4546,63	3	4546,498	3	4635,30	1	—	
49,70	1	—		36,27	1	—	
50,48	1	50,332	1	38,10	1	—	
52,01	5	51,860	3	40,52	1	4640,318	1 u
52,68	2	52,540	1	41,99	2	41,812	1
53,82	1	53,661	1	42,76	4	42,579	3
54,86	1	—		43,35	2	43,169	2
55,50	1 u	—		45,10	1	—	
56,38	1 u	—		46,35	2	46,159	2
57,01	2	56,859	3 r	50,18	1	—	
59,12	2	58,984	2	55,35	1	—	
59,37	3	59,121	2	57,22	1 u	—	
60,66	1	—		57,61	3	57,450	3
63,77	3	63,602	3	60,01	5	59,886	6
64,25	1	64,084	1 u	61,40	1	61,248	2
65,46	2	65,325	2	62,15	2	61,990	3
66,35	1	66,229	1	62,84	1	—	
67,75	1	67,600	1	63,20	1 u	—	
68,73	1	—		65,98	1	—	
70,82	8	70,665	4	68,62	2	68,480	3
72,05	2	71,910	1	69,08	1	—	
78,48	2	78,346	2	71,80	1	71,663	2
79,84	2	79,718	1	72,77	1	—	
80,13	1 u	—		75,26	1	—	
81,80	1 u	—		75,55	1 u	—	
84,42	1 u	—		76,79	2	76,647	3
86,99	4	86,856	3	77,86	2	77,710	3
88,89	8	88,766	4	79,20	2	79,058	2
91,40	1 u	—		80,69	8	80,539	6
92,58	3	92,429	2	81,36	1	81,203	1
92,83	3	92,584	2	82,75	1	—	
98,00	1 u	—		83,70	2	83,561	3
98,78	1 u	—		86,55	1	—	
99,29	1 u	—		87,29	1	—	
99,65	1 u	—		87,80	1	87,654	1
4600,15	5	99,972	4	88,35	1	—	
00,62	2	4600,450	2	89,33	1 u	—	
03,50	1	—		91,70	1	91,572	1
03,60	1	—		92,32	1 u	—	
06,95	1	—		93,91	4	93,748	5
07,17	1	—		94,84	1	94,677	1
09,01	1	—		98,29	1	98,120	2
10,12	4	09,928	3	98,82	2	98,647	2
13,52	5	13,328	4	4700,61	3	4700,422	3
15,05	1	14,869	1	01,79	1	—	
20,74	3	20,566	2	02,45	1 u	—	
22,46	1 u	—		02,66	2	02,486	3
23,36	1	—		06,36	2	06,184	2
23,90	2	23,696	2	09,90	1 u	—	
24,65	1	—		10,51	2	10,351	2
25,35	1	—		11,40	2	11,199	2
26,00	1 u	—		12,70	2	12,504	3
29,44	1	—		13,61	1 u	—	
30,35	1 u	—		14,06	1	—	
30,60	1	—		14,72	1	14,528	1
34,99	3	34,830	3	17,05	2	16,878	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4718,83	2	4718,643	2	4809,84	1	—	
20,00	1 u	—		12,80	2	—	
20,58	2	20,409	2	16,28	2	4816,108	1
23,29	1	—		17,00	2	—	
25,32	2	25,148	3	17,87	2	—	
25,79	1	—		18,52	1	—	
26,47	1	26,293	1	19,10	1 u	—	
28,95	1	—		19,52	1 u	—	
29,82	3	29,664	4	20,27	1 u	—	
30,86	1 u	—		27,17	1	—	
36,20	1	—		35,23	2	35,031	1
38,31	1	38,173	2	37,70	1	—	
41,71	1	—		43,99	10	43,829	6
45,76	2	—		44,50	1	—	
46,99	1	—		47,95	1	—	
48,12	1 u	—		54,05	1 u	—	
49,90	1	—		54,30	2	54,095	3
50,06	1	—		58,79	1	—	
51,56	1	51,378	1	63,19	1 u	—	
52,45	2	52,222	2	68,16	1	—	
52,80	2	52,598	2	72,99	1 u	—	
53,61	1	53,403	1	75,58	1 u	—	
54,85	1 u	—		76,86	1	—	
55,35	1 u	—		78,46	1	—	
57,20	1	—		80,90	1	—	
57,71	3	57,565	4	87,08	8	86,922	6
57,98	2	57,790	3	88,51	1 u	88,386	2 u
58,40	1	58,225	2	90,47	1	90,295	1
59,55	1 u	—		—		90,892	1
60,39	1	—		92,60	1	92,442	2
61,25	1	—		4902,51	1	4902,332	2
61,80	1 u	—		03,15	1	—	
65,33	1 u	—		05,70	1 u	—	
65,83	1 u	—		10,90	2	10,763	1
67,95	2	67,796	2	12,36	1 u	—	
68,24	1	—		14,50	1	—	
70,94	1	—		16,33	2	16,193	2
71,60	1 u	—		23,10	1 u	—	
72,69	1	—		24,83	1 u	—	
74,09	2	73,911	3	26,89	1 u	—	
80,52	1 u	—		31,71	2	31,561	2
80,70	1	—		32,95	1 u	—	
83,90	1 u	—		33,95	1 u	—	
85,33	1 u	—		48,75	1	—	
86,17	1 u	—		53,25	1	—	
87,40	1 u	—		61,73	1	—	
88,10	2	87,943	2	62,49	1	—	
88,60	2	88,442	2	72,75	1	—	
93,00	1	—		76,51	1 u	—	
94,06	1 u	—		77,40	1	—	
96,71	1	—		77,89	1 u	—	
97,24	1	—		80,05	2	79,863	2
97,73	2	97,548	2	82,76	8	82,613	5
4800,11	3	99,928	3	83,76	1	—	
04,78	1 u	—		84,29	1	—	
07,57	3	4807,369	2	84,90	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4987,10	2	4986,943	2	5189,06	1 u	—	
89,26	1	—		92,82	4	5192,725	3
94,32	1	—		95,72	2	95,63	1 u
95,55	1	—		5201,65	1 u	—	
5000,7	1 u	—		03,44	3	5203,258	3
01,3	1 u	—		04,70	3	04,516	3
03,00	1	—		05,35	1 u	—	
06,32	10	5006,169	6	06,36	3	06,189	3
07,40	1	—		09,25	1 u	—	
13,66	1	—		12,53	1 u	—	
14,81	1	—		12,99	2	12,804	2
15,49	10	15,334	6	14,35	1	—	
17,39	1	—		18,35	1 u	—	
25,50	1 u	—		18,60	1 u	—	
25,85	1 u	—		24,85	20	24,680	6
29,15	1 u	—		29,30	1	—	
32,01	1	—		33,73	2	33,541	1
36,0	1 u br	—		39,95	1	—	
39,26	1	—		43,15	3	42,989	3
40,58	2	20,369	2	47,55	1 u	—	
42,00	1 u	—		54,69	2	54,450	1
44,50	1	—		55,55	3	55,409	2
52,45	1	—		59,50	3	59,356	2
53,48	15	53,300	8	63,42	2	—	
54,79	8	54,615	5	68,69	1	—	
55,72	1	55,528	1	69,45	1	—	
58,23	1	—		74,95	1	—	
63,83	1 u	—		75,68	3	75,555	2
69,35	8	69,148	6	78,57	1	—	
71,77	1 u	—		78,72	1	—	
71,90	4	71,739	4	83,44	1	—	
77,20	1	—		85,68	1	—	
90,15	1 u	—		90,90	1	—	
5105,70	2	5105,489	2	92,2	1 u br	—	
10,54	2	—		94,7	1 u br	—	
11,95	1	—		95,45	1 u	—	
17,77	1	—		96,60	1 u	—	
18,60	1 u	—		98,8	1 u br	—	
20,75	1 u	—		5302,47	1	—	
24,43	2	24,240	2	06,08	1 u	—	
28,70	1	—		11,50	1	—	
29,98	1	—		13,3	1 u br	—	
30,30	2	30,123	2	14,6	1 u br	—	
38,57	2	38,403	1	18,0	1 u br	—	
41,45	1	—		19,05	3	5318,880	[illegible]
45,90	2	45,774	2	20,8	1 u br	—	
53,71	1	—		26,0	1 u br	—	
54,00	1	—		30,0	1 u br	—	
54,60	1	—		37,53	2	37,360	1 u
55,05	1 u	—		39,4	1 u br	—	
58,33	1	—		40,1	1 u br	—	
62,3	1 u br	—		48,27	1	—	
62,9	1 u br	—		49,10	4	48,947	2
77,95	1 u	—		50,00	1	—	
79,7	1 u	—		50,61	3	50,440	2
84,15	3	83,974	3	52,10	2	51,903	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
5354,63	3	5354,463	1	5467,15	1 u	—	
55,43	2	—		67,74	1	—	
56,78	1	—		69,30	1	—	
57,28	2	57,120	2 u	71,75	1 u	—	
58,50	1	—		72,50	1 u	—	
61,61	1	—		75,30	2	—	
63,03	1	—		76,22	1	—	
63,50	1	—		77,95	4	5477,802	5
63,92	1 u	—		79,41	1	—	
68,88	2	—		80,83	1 u	—	
70,20	1 u	—		86,19	2	86,018	1
73,04	1	—		87,95	2	87,786	2
74,32	3	74,163	3	88,67	1 u	—	
74,63	1	—		90,16	1	—	
79,60	1 u	—		92,51	15	92,331	6
82,20	1	—		92,75	1 u	—	
82,97	1 u	—		95,45	1 u	—	
88,20	3	88,023	2	96,43	2	96,245	1
88,80	1	—		98,81	1	—	
89,90	1 u	—		5500,69	3	5500,522	3
91,30	2	91,088	1	01,24	1	—	
94,97	1	—		03,62	3	03,447	2
96,75	1	—		08,80	1	—	
98,16	1	97,970	1	13,8	1 u br	—	
98,47	1	—		14,88	20	14,712	6
99,85	1 u	—		15,10	2 u	—	
5400,6	1 u br	—		19,00	1	—	
01,17	1	—		19,40	1	—	
04,5	1 u	—		21,21	2	—	
06,56	1	—		26,85	1 u	—	
08,80	1	—		28,27	1 u	—	
13,25	1 u	—		28,7	1 u br	—	
14,10	1	—		31,60	2	31,41	1 u
15,80	1	—		37,5	1 u br	—	
19,61	2	5419,400	2	37,90	2	37,74	1 u
22,10	1	—		38,8	1 u br	—	
23,13	1	22,88	1 u	39,63	2	39,507	1
23,69	1	—		42,53	1	—	
24,13	1	23,935	1	46,7	1 u br	—	
27,46	1	—		48,2	1 u br	—	
28,25	1 u	—		49,1	1 u br	—	
33,50	1 u	—		50,55	1	—	
35,24	5	35,063	3	51,2	1 u br	—	
35,85	1 u	—		52,3	1 u br	—	
37,9	1 u br	—		53,4	1 u br	—	
39,10	1	—		54,30	1	—	
39,80	1	—		55,55	1	—	
40,30	1	40,080	1	56,5	1 u br	—	
41,35	1 u	—		57,3	1 u br	—	
43,60	1 u	—		57,8	1 u br	—	
46,4	1 u	—		58,5	1 u br	—	
49,2	1 u	—		59,0	1 u br	—	
52,03	1 u	—		60,00	1	—	
56,77	2	56,593	2	61,2	1 u br	—	
58,15	1	—		61,8	1 u br	—	
64,7	1 u br	—		62,38	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
5564,23	1	—		5670,55	1 u	—	
68,26	2	—		73,77	2	5673,561	1
72,20	1	—		74,60	4	74,417	3
72,95	1 u	—		75,59	2	75,378	2
76,07	1 u	—		76,81	2	76,608	2
76,55	1	—		77,11	3	76,924	2
78,50	1 u	—		90,35	1 u	—	
80,17	1	—		93,95	1 u	—	
80,95	1 u	—		94,77	1 u	—	
84,25	1 u	—		95,30	1 u	—	
88,35	1 u	—		97,0	1 u br	—	
91,30	1	—		98,00	3	97,814	2
92,5	1 u br	—		5704,60	1	—	
93,83	1	—		05,95	1	—	
95,7	1 u br	—		08,3	1 u	—	
97,3	1 u br	—		09,30	1 u	—	
5602,0	1 u br	—		11,45	1 u	—	
04,53	2	—		15,65	1 u	—	
05,40	1	—		22,2	1 u	—	
08,32	1	—		23,30	2	5723,07	1 u
09,8	1 u br	—		28,85	1	—	
12,54	1	—		35,31	15	35,093	6
15,38	1 u	—		39,82	1 u	—	
16,38	2	—		41,4	1 u	—	
17,25	2	—		47,49	2	47,27	1 u
17,50	1	—		49,43	2	49,236	1
18,91	1	—		50,50	1	—	
24,20	1	—		52,90	1 u	—	
29,90	2	5629,66	1 u	53,5	1 u	—	
30,15	1 u	—		54,81	1 u	—	
31,50	2	31,29	1 u	56,30	2	56,08	1 u
32,19	3	31,970	3	59,83	2	59,65	1 u
34,20	1 u	—		72,20	1	—	
35,74	1	—		73,73	1	—	
37,33	1	—		79,2	1 u	—	
39,89	1	—		85,0	1 u	—	
41,63	1	—		90,0	1 u	—	
42,29	2	42,042	2	91,55	1 u	—	
44,70	1	—		93,26	2	93,044	2
45,85	1 u	—		96,0	1 u br	—	
47,25	1 u	—		96,71	3	96,498	2
48,0	1 u	—		99,72	1	—	
48,57	10	48,391	5	5803,27	1	—	
48,80	2 u	—		05,09	10	5804,844	5
49,20	1 u	—		06,32	1 u	—	
51,47	1 u	—		06,47	1 u	—	
54,34	1	—		14,4	1 u	—	
57,22	1	—		21,25	1	—	
58,1	1 u	—		22,85	2	22,585	1
60,30	2	60,110	1 u	32,50	1	—	
60,96	4	60,748	3	33,81	2	33,576	1
61,20	1 u	—		39,18	3	38,960	2
63,52	1	—		43,6	1 u br	—	
64,2	1 u	—		45,48	3	45,252	1
64,55	2	64,34	1 u	49,75	1 u br	—	
67,39	1	—		51,82	3	51,562	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
5854,60	1	—		5972,73	3	5972,513	2
56,82	2	5856,610	1	73,7	1 u br	—	
64,86	3	64,623	3	76,90	1	76,687	1 u
68,7	1 u br	—		79,09	2	78,880	1
70,25	1 u	—		84,03	2	83,83	1 u
71,87	1 u	—		87,20	1 u	—	
72,3	1 u	—		87,65	1 u	—	
74,9	1 u	—		89,81	2	89,60	1 u
75,9	1 u	—		90,33	1 u	—	
76,5	1 n	—		91,27	1 u	—	
78,3	1 u	—		92,66	1	—	
80,46	2	80,218	1	98,55	1 u	—	
84,90	1 u	—		6003,40	1 u	—	
90,55	1 u	—		09,21	2	6009,04	1 u
91,82	2	91,625	1 u	09,88	1	—	
96,7	1 u	—		12,99	4	12,817	3
97,5	1 u	—		15,9	1 u br	—	
98,6	1 u	—		19,97	1 u	—	
5901,42	2	—		21,72	4	21,541	2
02,21	1	—		28,50	2	28,350	2
02,90	3	5902,670	2	30,05	1 u	—	
04,7	1 u	—		34,9	1 u br	—	
05,25	1	—		35,5	1 u br	—	
06,75	1 u	—		37,5	1 u br	—	
08,9	1 u br	—		41,89	2	41,64	1 u
10,55	1 u	—		43,59	3	43,343	2
10,95	1 u	—		48,08	1 u	—	
12,7	1 u br	—		49,2	1 u br	—	
13,60	1	—		50,18	2	49,925	2
14,05	1 u	—		53,4	1 u	—	
17,55	1 u	—		56,1	1 u br	—	
20,8	1 u	—		57,65	1 u	—	
21,25	1 u	—		60,5	1 u br	—	
21,50	1 u	—		65,31	2	65,10	1 u
24,4	1 u br	—		67,10	1	—	
26,6	1 u br	—		67,86	1	—	
27,25	1 u	—		70,5	1 u	—	
28,78	2	—		77,9	1 u	—	
29,08	1 u	—		81,66	3	81,485	3
31,35	1 u	—		83,15	1 u	—	
34,70	2	—		84,10	1 u	—	
37,25	1 u	—		92,60	1	—	
41,15	1 u	—		94,99	1	—	
42,17	1 u	—		6107,64	1	—	
42,9	1 u	—		11,90	2	6111,696	2
43,8	1 u	—		15,75	2	15,570	2
47,30	1	—		19,62	1	—	
47,80	5	47,585	3	28,50	3	28,295	3
48,43	1 u	—		29,80	1 u	—	
49,6	1 u	—		33,4	1 u	—	
54,19	2	—		41,3	1 u	—	
56,40	2	56,180	1	44,12	2	43,966	2
5[illegible],8	1 u br	—		47,43	1	—	
61,04	2	60,815	1	48,38	1 u	—	
64,70	1	—		51,66	1	—	
66,08	4	65,858	2	52,02	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
6153,95	3	6153,740	2	6361,30	1	—	
55,06	3	54,880	3	64,94	1	—	
61,62	2	61,430	1	70,53	1	—	
69,28	2	69,119	1	71,62	2	6371,476	1
73,9	1 u br	—		75,59	1	75,42	1 u
76,4	1 u br	—		78,7	1 u	—	
79,80	1 u	—		79,5	1 u	—	
81,6	1 u br	—		82,70	1	—	
86,40	2	86,246	1	84,94	1 u	—	
87,80	1 u	—		86,71	2	—	
88,9	1 u	—		87,30	1 u	—	
93,43	1	—		89,52	1 u	—	
96,11	2	95,986	1	99,91	2	99,77	1 u
96,52	1	96,350	1	6402,23	2	6402,079	1
6203,69	3	6203,522	2	04,38	5	04,230	3
16,8	1 u	—		16,16	2	—	
19,4	1 u (Fe)	—		25,60	1 u	—	
23,0	1 u br	—		28,2	1 u br	—	
24,3	1 u	—		35,43	1 u	—	
25,91	1	—		35,73	1 u	—	
35,0	1 u br	—		38,25	1 u	—	
37,4	1 u br	—		39,85	2	—	
38,0	1 u br	—		45,31	4	45,150	3
40,80	1 u br	—		45,95	1	—	
41,2	1 u br	—		48,4	1 u	—	
46,00	1	—		50,1	1 u br	—	
51,6	1 u br	—		56,70	1 u	—	
53,85	1 u	—		58,50	1	—	
54,51	2	54,310	2	62,0	1 u br	—	
59,13	1 u	—		64,30	2	—	
59,40	1 u	—		75,00	1 u	—	
69,54	1	—		79,71	1	—	
80,00	1 u	—		84,29	2	84,104	1
86,09	3	85,905	[illegible]	91,70	1 u	—	
89,0	1 u	—		94,92	1 u	—	
91,23	1	—		6500,60	1	—	
92,24	5	92,046	4	08,21	2	6508,048	1
97,5	1 u	—		26,34	1 u	—	
98,81	1	—		32,60	3	32,423	2
6303,44	3	6303,249	2	34,2	1 u	—	
04,2	1 u	—		38,31	3	38,141	2
08,70	1	—		41,6	1 u	—	
09,85	1 u	—		53,09	1	—	
13,40	1 u	—		53,97	1 u	—	
14,30	1 u	—		54,49	1	—	
19,45	1	—		63,09	1 u	—	
21,5	1 u br	—		63,41	2	63,229	1
24,9	1 u br	—		67,91	1	—	
31,7	1 u br	—		74,15	2	73,960	2
35,4	1 u br	—		83,15	1 u	—	
42,6	1 u br	—		6600,25	1 u	—	
47,0	1 u br	—		07,35	1	660[illegible],155	1
52,70	1 u	—		08,7	1 u br	—	
56,10	1 u	—		09,26	1 u	09,066	1
58,15	1 u	—		11,86	1 u	—	
59,32	1 u	—		19,3	1 u	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
6620,9	1 u	—		6740,35	1 u	—	
21,9	1 u	—		46,88	1 u	—	
22,6	1 u	—		64,65	1 u	—	
36,7	1 u	—		—		6805,31	1 u
78,60	1	6678,428	2	—		20,299	1
93,33	1 u	93,139	2	—		6908,330	1
6713,50	1	6713,318	1	—		34,266	2
25,50	1 u	—		—		64,137	1
33,38	1 u	—		—		84,298	2

Als Verunreinigung fand ich:

Mo:	3132,598	1
	70,348	2
	93,978	2
	3798,262	3
	3864,108	3?
	3902,961	3 z. m. Fe
	4369,059	
Si:	2516,122	1
	2881,601	5
B:	2497,741	3
	2496,782	2
Cu:	4275,125	4
Mg:	2795,539	2
Ta:	4067,926	2
Pb:	4057,827	3
Fe:	4078,363	3

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser, danke ich herzlichst für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die freundlichen Ratschläge während ihrer Ausführung.

Literaturverzeichnis.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, VI.

2) F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Bd. II. Leipzig 1911.

3) E. Paulson, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren. Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Afd. 2. Bd. X. Nr. 12. Kongl. Fysiografiska Sällskapets Handlingar. N. F. Bd. XXV. Nr. 12. Leipzig 1914.

Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Von

Eduard Schloemann.

Vorwort.

In den nachstehenden Abschnitten sind die Arbeiten aus den einzelnen Gebieten der wissenschaftlichen Photographie insoweit zusammengefaßt, als sie in der deutschen Literatur der Jahre 1915 und 1916 ihren Niederschlag gefunden haben. Zeitlich schließt sich der vorliegende Bericht an den in dieser Zeitschrift, Bd. XV, S. 55 ff, von mir veröffentlichten an. Bei der weiten Zeitspanne erschien es angebracht, auf solche Arbeiten, die keinen oder nur einen unwesentlichen Fortschritt in wissenschaftlicher Hinsicht gebracht haben, nur kurz hinzuweisen, rein wissenschaftliche Studien dagegen eingehender zu besprechen. Soweit man während eines Weltkrieges von erschöpfender Berichterstattung sprechen darf, dürfte die nachstehende Zusammenstellung dieser Forderung im allgemeinen gerecht geworden sein.

I. Kolloidchemie und Photographie.

1. Kolloides Silber und Halogensilber.

Lüppo-Cramer hat bereits früher gezeigt, daß schwache Säuren und deren Salze, die kolloide Silbersalze bilden können, in einem Silbernitrat-Reduktionsgemisch Verschiebungen der Silberfarbenskala bewirken. Außer Citraten und Phosphaten zeigten sich neuerdings auch Natriumwolframat und besonders auch Ammoniummolybdat von Einfluß. Durch steigenden Zusatz aller Salze wurde bei gleicher Keimzahl ein Farbumschlag von Gelbrot über Rotviolett, Blauviolett nach Blau hin festgestellt. Diese Wirkung wurde dadurch erklärt, daß sich zwischen den Primärteilchen des Silbers Schutzhüllen von Silbersalzen ablagern, die ein Zusammentreten der Teilchen zu einem kompakten Teilchen verhindern. Auch die Abhängigkeit der farbigen Silbersole vom angewandten Reduktionsmittel wurde aufs neue nachgewiesen und auf die abweichende Stellung des Pyrogallols aufmerksam gemacht (Phot. Corr. **52**. 1; Eders Jahrb. **28**. 18). — Zur Herstellung der Silberfarbenskala mit Hilfe eines Keimsols eignet sich nach neueren Versuchen Lüppo-Cramers zur Reduktion neben Hydrochinon, Brenzkatechin, Adurol, Phenylhydrazinbisulfit, Ferrosulfat, auch Pyrogallol, wenn seine Lösung mit Citronensäure, Oxalsäure oder Essigsäure angesäuert wird (Phot. Corr. **52**. 136). — Demselben Forscher gelang die Auslösung von Silbersalzreduktionen durch Schwefelsilberkeime, wobei entsprechend der Anwendung der Silberkeime die Farbenskala des Silbers sich von Blau über Violett nach Rot hin verschob (Phot. Corr. **52**. 106). — Von R. E. Liesegang wurden die charakteristischen Merkmale beim Entstehen des farbig reduzierten Silbers sowohl in vorher getrockneten Halogensilbergelatineschichten als auch in Silbernitratgelatinelösungen besprochen. Eine entscheidende Rolle fällt hierbei der Diffusion und dem Zusammentreten der einzelnen Silbermoleküle zu Komplexen zu.

Auf die Möglichkeit der Existenz farbloser Silbersole wurde hingewiesen (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**. 343). — Es ist von besonderem Interesse, daß die physikalische Verstärkung dieser Schichten nur dann erfolgt, wenn die Verstärkungslösung sehr frisch, das Silber also noch hochdispers ist, oder — als in statu nascendi befindlich — noch eine echte Lösung darstellt. Die Verstärkung der Silberkeime wurde durch Quellung der Gelatine bemerkenswert verlangsamt (Phot. Rundsch. **52**. 109). — Beim Entgegenwandern von Hydrochinon und Silbernitrat in Gelatinegallerte zeigte sich, daß bei gewissen Konzentrationsverhältnissen der Pringsheimsche Satz keine Gültigkeit hat, nach dem eine Niederschlagsmembran nicht gleichzeitig nach beiden Seiten hin wachsen kann. Auch die Umsetzungen zwischen Silbernitrat und Ferrosulfat, bezw. Ferrochlorid wurden herangezogen. Die Konzentration der Lösungen beeinflußte Form und Farbe des ausgeschiedenen Silbers (Kolloid-Zeitschr. **17**. 141; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 136). — Vom Standpunkte der Adsorptionstheorie aus erklärte F. Formenstecher die Abhängigkeit der Farbe von der zunehmenden Korngröße der Silberultramikronen bei Auskopierpapieren (Atelier d. Phot. **23**. 74). — Das Entstehen von gefärbtem, kolloidem Gold und Silber bei Gegenwart von Gelatine studierte E. S. Bastin (Journ. of the Washington Acad. of Sciences **5**. 64; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 981). — Zur Charakterisierung des Zustandekommens von verschiedenfarbigem, kolloidem Silber sind die Arbeiten von A. Gutbier, E. Kühn und F. Krauß von Interesse, die sich mit dem Einfluß des Hydrazinhydrats und Natriumhydrosulfits als Reduktionsmittel bei Anwesenheit von Semen lini als Schutzkolloid befassen (Kolloid-Zeitschr. **19**. 22; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 785). — Vgl. A. Gutbier und A. Wagner. Entstehen und Verhalten des kolloiden Silbers bei Gegenwart von Semen Cydoniae als Schutzkolloid (Kolloid-Zeitschr. **19**. 280). — G. Rebière stellte nach der Methode von G. Bredig kolloides Silber durch Zerstäubung in reinem Wasser her. Das Produkt erwies sich als ein Gemisch von Silber und Silberoxyd in wechselnden Verhältnissen und stellt wahrscheinlich eine Adsorptionsverbindung zwischen Oxyd und kolloidem Silber dar (Compt. rend. **154**. 1540). — H. Nordenson konnte eine direkte physikalische Kolloidbildung von Metallen bei ihrer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, Röntgen- und Radiumstrahlen in Kontakt mit einem Dispersionsmittel nicht feststellen. Wohl wurde bei oxydierbaren Metallen die im Dunkeln von selbst verlaufende Auflösung durch Oxydation bei Bestrahlung kräftig verstärkt. Beim Silber wurde die durch Oxydation gebildete Verbindung im Lichte schnell reduziert, und das Metall fiel als Kolloid aus (Kolloidchem. Beihefte **7**. 110). — A. Gans folgerte aus der Absorptionskurve kolloider Silberlösungen, daß die hochdispersen Teilchen annähernd Kugelform besitzen müssen (Ann. d. Phys. **47**. 270; Kolloid-Zeitschr. **17**. 29). — Bei Versuchen über Ausflockungsreaktionen der Bromsilbersole gelang es Lüppo-Cramer, durch Ausfällung von positivem Bromsilbersol mit negativem Silberkolloid direkt rosarot gefärbtes Photobromid zu erhalten. Die mit Bromsalzüberschuß hergestellten negativen Bromsilbersole lassen sich durch basische Farbstoffe,

die mit Salzsäureüberschuß hergestellten Sole durch saure Farbstoffe ausflocken (Kolloid-Zeitschr. **19.** 17).

2. Schutzkolloide.

Struktur der Gelatine. W. Moeller nimmt an, daß die Struktur der Gelatine nicht von homogener Beschaffenheit ist, sondern daß die Gelatine bereits in Lösungsform zweierlei Abbauprodukte des Kollagens enthält, die von M. Traube als α- und β-Gelatine bezeichnet wurden (vgl. Zentralbl. f. med. Wiss. **1886.** Nr. 6). Nur die α-Gelatine ist beim Erstarren der Strukturbildung fähig, die β-Gelatine füllt, als strukturlose Masse im Quellwasser gelöst, die Zwischenräume aus. Die Struktur der α-Gelatine besteht aus einzelnen Fibrillen, die netzartig durcheinander laufen und gegeneinander verschiebbar sind. Diese fibrillären Mizellarverbände bilden nur bei einem ganz bestimmten Gleichgewichtszustande der Gallerte gerade Linien, meist sind sie spiralisch gelagert. Diese Art der Lagerung ist für Quellung, Entquellung, Schrumpfung und Ablagerung der Gerbstoffteilchen von größter Bedeutung. Von diesem Gesichtspunkte aus wurden die verschiedenen Gerbvorgänge mittels Alkohol, Tannin, Chromsalzen, Formalin ultramikroskopisch untersucht und gedeutet (Kolloid-Zeitschr. **19.** 205). Dieselbe Anschauung liegt den Untersuchungen zugrunde, die W. Möller über Innen- und Oberflächenstrukturen der Gelatine bei Einwirkung von Wasserdampf, warmen Wassers, beim Eintrocknen und Rösten anstellte (Kolloid-Zeitschr. **19.** 213). — Nach L. Arisz kann das quellende Gelatinegel nicht aus einem System von Wänden mit zwischenliegenden Hohlräumen bestehen. Wahrscheinlicher ist, daß das bei der Quellung eintretende Wasser eine Größenänderung der Gelatineteilchen und eine Abnahme ihrer Zusammenhangsintensität herbeiführt. Ein Gel, das viel Wasser aufgenommen hat, erfährt eine Änderung, wenn es außerhalb des Wassers aufbewahrt wird. Als Grund läßt sich anführen, daß es mehr große Teilchen enthält, oder daß zwischen den Teilchen ein festerer Zusammenhang besteht als es der Fall wäre, wenn sich bei gleichem Wassergehalt das innere Gleichgewicht eingestellt hätte. Bei der Erwärmung eines gequollenen Gels verhält sich die Intensität der Entquellung analog dem Widerstande, den ein solches Gel der weiteren Quellung bietet. Der Einfluß der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Gelatine spielt bei der Erklärung der Beobachtungen an gequollenen und quellenden Gelen eine wichtige Rolle. Vgl. auch die Untersuchungen desselben Autors über die Beziehungen zwischen Temperatur und Solviskosität einerseits und Tyndallphänomen andererseits (Kolloidchem. Beihefte **7.** 1).

Gelbildung, Quellung, Adsorption und Schutzwirkung. Die Resultate der Versuche von M. Polányi über Adsorption, Quellung und osmotischen Druck von Kolloiden sind folgende: 1. Steht ein Gel in Gleichgewicht zu einer Lösung, so gilt $u = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dc}$. — 2. Quellungsfördernde Stoffe werden positiv, quellungshindernde negativ adsorbiert, unter bestimmten verifizierbaren Voraussetzungen. Diese Voraussetzungen sind wahrscheinlich erfüllt, wenn der adsorbierte Stoff gleichmäßig ab-

trennbar und die Adsorption reversibel ist. — 3. Für das Gleichgewicht eines kolloidgelösten Stoffes zu der Lösung, die ihm als Lösungsmittel dient, gilt $u' = \frac{c}{RT} \cdot \frac{dp}{dc}$. Unter analogen Voraussetzungen, wie sie unter 2. erwähnt wurden, werden Stoffe, die den osmotischen Druck von Kolloiden erhöhen, durch das Kolloid in Lösung positiv, dagegen Stoffe, die den osmotischen Druck erniedrigen, negativ adsorbiert. Hierbei sind: u = die in das Gel konzentrierte Menge der gelösten Stoffe, u' = die in die kolloide Lösung konzentrierte Menge des gelösten Stoffes, T = die absolute Temperatur, c = die Konzentration der Lösung, p = der osmotische Druck der kolloiden Lösung, π = der Quellungsdruck des Gels, R = die Gaskonstante (Biochem. Zeitschr. **66**. 258). — H. Fischer zeigte auf Grund einer Reihe von Versuchen, daß die Erscheinungen der Quellung (Hydratation) und Lösung bei Eiweißgelen, besonders bei Gelatine, obwohl häufig gleichzeitig vorkommend, nicht wesensgleich sind. Hydratation ist als eine Änderung anzusehen, bei der das Protein in physikalisch-chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel (Wasser) tritt. Lösung hingegen ist der Ausdruck einer Erhöhung des Dispersionsgrades des Kolloides. Obwohl diese Versuche in erster Linie von physiologischen Gesichtspunkten aus angestellt wurden, sind sie doch auch photochemisch insoweit beachtenswert, als daraus hervorgeht, das Gelatine einen chemischen Körper vorstellt, der fähig ist, in verschiedenen Assoziations- und Polymerisationsgraden zu existieren. Assoziation und Teilchengröße werden durch Temperatur und unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien stark beeinflußt. Diesen Größenänderungen entsprechen Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die Säuren wirken derart ein, daß die Absorption von Wasser durch Säurezusatz zunächst vermehrt wird, da eine Verkleinerung und Vermehrung der Teilchen dabei eintritt. Bei weiterem Säurezusatz nimmt die Größe der Teilchen derart ab, daß sie unter das Quellungsoptimum fällt, die Mischung beginnt bei diesem Punkte sich zu verflüssigen und in Lösung zu gehen (Kolloid-Zeitschr. **17**. 1). — Nach I. Traube und F. Köhler wird die Bildungsgeschwindigkeit eines Gelatinegels bei Zusatz indifferenter Narkotika entsprechend den narkotischen Wirkungen der Stoffe verzögert, die Geschwindigkeit der Lösung des Gelatinegels wird in der gleichen Reihenfolge der narkotischen Wirkungen durch dieselben Narkotika beschleunigt. Säuren beschleunigen in sehr geringen Konzentrationen die Gelbildung, alsdann erfolgt eine Hemmung, die ein Maximum erreicht. In bezug auf die Gellösung ist das Verhalten der Säuren ein umgekehrtes. Basen verzögern die Gelbildung und beschleunigen die Gellösung. Die Wirkung der Kalium-, Natrium- und Calciumsalze erfolgt nach Maßgabe der bekannten Anionenreihe. In verdünnten Gelatinen findet hier eine Beschleunigung der Gelbildung und eine Verzögerung der Gellösung statt. Oberhalb einer bestimmten Gelatinekonzentration kehrt sich die Reihenfolge der Anionen und ebenso ihr Einfluß auf Gelbildungs- und Gellösungsgeschwindigkeit um. Alkaloidsalze beschleunigen die Gelbildung verdünnter Gelatinen und verzögern deren Gellösung. Für höhere Konzentrationen kehrt sich die Wirkung um.

Basische Farbstoffe wirken entquellend, und zwar um so mehr, je kolloidaler sie sind. Bei sauren Farbstoffen zeigt sich vielfach ein umgekehrtes Verhalten (Intern. Zeitschr. f. physik.-chem. Biologie **2**. 42; Kolloid-Zeitschr. **16**. 180; Phys.-Chem. Zentralbl. **12**. 121). — Nach weiteren Versuchen I. Traubes haben entquellende Farbstoffe die Tendenz, sich auf der Oberfläche des gequollenen Gels um so leichter niederzuschlagen, je kolloidaler sie sind, während quellende Farbstoffe, sofern sie nicht hinreichend kolloidal sind, in die Gele einzudringen streben. Das Eindringen kann durch Erzeugung kolloidaler Niederschläge, mittels Beizen, oder durch Verminderung der Dispersität verhindert werden. Hochkolloide Farbstoffe dringen überhaupt nicht ein (Berl. Ber. **48**. 938; Phys.-Chem. Zentralbl. **12**. 126). — Es gelang L. K. Wolff und E. H. Büchner nachzuweisen, daß das v. Schrödersche Paradoxon, betreffend das Verhalten gequollener Gelatine in gesättigtem Wasserdampf, auf Versuchsfehlern beruht. Der vermeinte Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz ist damit aufgehoben (Zeitschr. f. phys. Chem. **89**. 271). — Vgl. L. J. Henderson, W. P. Palmer, L. H. Newburgh. Die Quellung von Kolloiden und die H-Ionenkonzentration (Journ. of Pharm. **5**. 449). — O. Arendt stellte bei Versuchen über den zeitlichen Verlauf der Adsorption eine Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit fest. Bei verschiedenen Konzentrationen der Lösung waren die nach bestimmten gleichen Rührzeiten prozentual zur gesamten adsorbierbaren Menge absorbierten Mengen einander praktisch gleich. Der Temperaturkoeffizient der Adsorptionsgeschwindigkeit wurde zu etwa 1,1 ermittelt. Amorphe und kristallinische Adsorbentien verhielten sich annähernd gleich. Der Charakter der gefundenen Kurven für die Adsorptionsgeschwindigkeit erwies sich als unabhängig von der Rührintensität (Kolloidchem. Beihefte **7**. 212). — Nach Mitteilungen von W. Biltz über den osmotischen Druck der Gelatine läßt sich über den Zusammenhang zwischen Molekulargröße, Goldzahl und Zähigkeit sagen, daß die Zähigkeit mit zunehmender Teilchengröße wächst und die Goldzahl, wo sie sich bestimmen läßt, sinkt. Doch wurden Abweichungen festgestellt. Die Schutzwirkung sinkt bei frisch hergestellten Lösungen erst merklich, später allmählich. Die Molekulargröße fällt mit der technischen Güte der Gelatinesorten (Zeitschr. f. phys. Chem. **91**. 705; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 1031). — Lüppo-Cramer zeigte, wie Gelatine gewisse Salze aus der photographischen Emulsion zu adsorbieren und so störende Kristallisationen zu hindern vermag (Kolloid-Zeitschr. **16**. 150). — Vgl. ferner J. Gróh. Über die Messung der Schutzwirkung von Kolloiden (Zeitschr. f. phys. Chem. **88**. 414). — Von Arbeiten allgemeinen Inhalts über Absorptionsvorgänge sind zu erwähnen: M. Polányi. Einiges über Adsorption und Kapillarität vom Standpunkte des II. Hauptsatzes (Zeitschr. f. phys. Chem. **88**. 622). — W. D. Bancroft. Die Theorie des Färbens vom Standpunkte der Adsorptionstheorie (Journ. of phys. Chem. **19**. 50). — A. M. Williams. Die Adsorption aus Lösungen (Med. Fr. K. Vetenskaps. Acad. Nobelinst. **2**. 23).

Diffusionserscheinungen. Nach L. W. Oeholm ist der Diffusionskoeffizient in Gelatinegallerten höher als in rein wässerigen Lösungen

(Beispiel: $^1/_1$-n. Chlorkaliumlösung) (Med. Fr. K. Ventenskaps. Acad. Nobelinst. **2.** 30; Kolloid-Zeitschr. **19.** 306). Bei seinen Untersuchungen über die Diffusion von Elektrolyten und Niederschlagsbildung in Gallerten studierte B. L. Vanzetti eingehend das Verhalten von Halogenwasserstoffsäure und Silbernitrat in Gelatinelösung (Zeitschr. f. Elekt. **20.** 570; Phys.-Chem. Zentralbl. **12.** 114). — S. Cl. Bradfort brachte Belege für die von ihm vertretene Ansicht, daß das Liesegangsche Phänomen auf schrittweise Adsorption des im Gel gelösten Stoffes durch den wachsenden Niederschlag zurückzuführen sei. Es handelt sich um eine Adsorptionsschichtung in Gelen, die in Kaliumchromat besonders gut zu beobachten ist (Biochem. Journ. **10.** 169; Chem. Zentralbl. **1916.** II. 1102). — Die Ostwaldsche Übersättigungstheorie läßt sich nach R. E. Liesegang auch auf Silberchromatringe und -spiralen anwenden. Neben einem gewissen Gelatosegehalt ist auch ein geringer Säuregehalt der Gallerte erforderlich, um in einer alkalibichromathaltigen Gelatinegallerte durch eindiffundierendes Silbernitrat rythmisch Silberchromat zu fällen (Zeitschr. f. phys. Chem. **88.** 1; Kolloid-Zeitschr. **17.** 61). — Nach den Untersuchungen desselben Forschers über Keimwirkungen in Gelen ist in Gallerten nur eine Bewegung durch Diffusion möglich. Feste Stoffe können nicht nur in kristallisierter, sondern auch in amorpher Beschaffenheit als Keime wirken (Kolloid-Zeitschr. **16.** 76; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 416). — Diffusionserscheinungen beim Behandeln von mangansulfathaltiger Gelatine mit Ammoniak und von kaliumbichromathaltiger Gelatine mit Silbernitrat studierte Rud. Franck (Zentralbl. f. Pharmazie **1915.** Nr. 32; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 42). — Der Färbevorgang beim Eindringen von Farblösungen in Gelatine wurde von I. Traube vom kolloidchemischen Standpunkte aus studiert (Berl. Ber. **48.** 938; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 398). — Vgl. H. R. Prokter. Der Gleichgewichtszustand zwischen verdünnter Salzsäure und Gelatine (Journ. Am. Leath. Chem. Assoc. **9.** 207; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 63).

Gelatinegerbung. Nach R. Laufmann haben alle neueren Gerbtheorien gemeinsam, daß die gerbenden Stoffe hochmolekular bzw. kolloid sein müssen, oder durch chemische Prozesse (Kondensationen) in den hochmolekularen bzw. kolloiden Zustande überführt werden (Kolloid-Zeitschr. **17.** 37). — L. Meunier und A. Seyewetz prüften die Gerbwirkung von Chinon, dessen Homologen und Substitutionsprodukten auf Gelatine und die Veränderung der Wasserlöslichkeit der Gelatine bei zunehmender Gerbdauer. Das Eindringungsvermögen eines Chinons in Gelatine sinkt bei zunehmender Gerbgeschwindigkeit (Kollegium **1914.** 523; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915.** II. 29). — Über die verschieden härtende Wirkung der violetten und grünen Chromalaunlösung vgl. H. Schmidt (Monatsschr. f. Photogr. **1915.** 7; Phot. Wochenbl. **41.** 111). — Die Angaben von E. William, daß sich die Formalinhärtung der Gelatine durch Oxydationsmittel wie Ferrioxalat und Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung aufheben läßt, bedürfen wohl noch experimenteller Nachprüfung (Phot. Rundsch. **53.** 98). — Vgl. M. C. Lamb. Kolloidale Gerbstoffe (Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. **9.** 386). — Auf die Referate über Fortschritte der allgemeinen Kolloid-

chemie von E. Kindscher (Phys.-chem. Zentralbl. **11.** 171) und A. Gutbier (Zeitschr. f. angew. Chem. **29.** 181) sei nur kurz hingewiesen. Vgl. W. D. Bancroft. Die Theorie der Kolloidchemie (Journ. physic. Chemistry **18.** 549).

II. Emulsion und Reifung.

1. Halogensilbergelatine.

R. Ed. Liesegang untersuchte die Einflüsse von Neutralstoffen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit in Gelen, besonders auch bei Halogensilberbildung. Danach ist für den Verlauf derartiger Reaktionen fast ausschließlich das Konzentrationsverhältnis der aufeinander reagierenden Stoffe maßgebend, nicht aber der osmotische Druck von Neutralstoffen (Kolloid-Zeitschr. **18.** 16). -- In erstarrten Gelatineschichten hält derselbe Forscher eine Ostwald-Reifung nicht für möglich, woraus auf die Existenz noch anderer Reifungsarten zu schließen sei (Chem. Zentralbl. **1916.** I. 1219). — Versuche mit einem Film, der aus einer beiderseitig mit einer dünnen Kollodiumhaut überzogenen Bromsilbergelatineschicht bestand, führten zu keinem praktisch brauchbarem Resultat (Phot. Ind. **1915.** 103). — Lüppo-Cramer studierte die Ausflockung von Gelatineemulsionen mittels Gummi arabicum bei Bromsilber-, Jodsilber-, Chlorsilber- und Jodquecksilbergelatine. Die Ausflockung an sich sei so zu deuten, daß sich eine Adsorptionsverbindung zwischen den beiden Schutzkolloiden bildet, welche die Gelatine ihrer an sich stärkeren Schutzwirkung beraubt und dadurch die Ausflockung bewirkt. Hierbei zeigte sich, daß für die Ausflockungsreaktion ein bestimmter Dispersitätsgrad des emulgierten Körpers Voraussetzung ist (Kolloid-Zeitschr. **16.** 111). — Demselben Forscher gelang es nicht, durch Zusatz von Jodsilber zu Chlorsilbergelatine zu erreichen, daß dadurch Schwellenwert, Beschleunigung der Entwicklungskeimbildung und Schleierfreiheit wie bei Bromsilbergelatine begünstigt wird (Phot. Corr. **52.** 323). — Gelatine, Albumin und andere Sensibilisatoren lassen schon vor der Belichtung aus Silbernitrat hochdisperses Silberoxyd entstehen, dem eine große Bedeutung für die spätere Lichtempfindlichkeit der Präparate zukommt (Kolloid-Zeitschr. **16.** 150). — Die Schutzwirkung der Farbstoffe, die sich bei den meisten bekannten Sensibilisatoren sowohl in wässerigen Suspensionen wie bei Gegenwart von Gelatine feststellen ließ, führte Lüppo-Cramer weniger auf eine Verringerung der Löslichkeit als auf eine Beeinträchtigung der Rekristallisation des vorübergehend gelösten Bromsilbers an den mit Farbstoffen verunreinigten Keimoberflächen zurück. Es handelt sich hier um eine Keimvergiftung im Sinne Bredigs (Kolloid-Zeitschr. **19.** 19). — Durch Zusatz von kolloidem Thoriumoxyd, kolloider Wolframsäure und anderer kolloider Oxyde zur Emulsion läßt sich nach A. Arnold und M. Levy-Dorn deren Empfindlichkeit gegen Röntgen- und radioaktive Strahlen erheblich steigern (D.R.P. 57^b. 290872; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 212; Phot. Rundsch. **53.** 168). — Die weitere Ausbildung dieses Verfahrens wird dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion in zwei Schichten aufgetragen wird, wobei nur die

eine der beiden Schichten den Zusatz mit oder ohne gleichzeitige Verwendung von lichtempfindlichen Salzen erhält, während die zweite Schicht aus gewöhnlicher für photographische Platten verwendbaren Emulsion besteht (D.R.P. 57^b. 292193). — C. Saleil steigert die Empfindlichkeit von Emulsionen durch Zusatz phophorescierender oder fluorescierender Substanzen, und zwar wird für radiographische Zwecke Calciumwolframat, für photographische Zwecke Zinksulfid empfohlen (Französ. Pat. 450199; Phot. Ind. **1913**. 917). — Der Ersatz der Silbernitrate durch chlorsaures und überchlorsaures Silber, die beide in Wasser löslich sind, bietet nach K. Kieser für die Emulsionstechnik keine wesentlichen Schwierigkeiten (Phot. Ind. **1915**. 530). — Über Silbersulfat als Ersatz für Silbernitrat in Emulsionen vgl. Phot. Ind. **1915**. 387 u. 475. — Zitronensäure läßt sich nach K. Kieser bei der Herstellung von Auskopier-Emulsionen und bei der Unterbrechung der Reifung in Bromsilber- und Gaslichtemulsionen durch Phosphorsäure gut ersetzen (Phot. Ind. **1915**. 531). — Vgl. C. Sosna und J. Biedebach. Photographische Platten, Filme, Papiere mit Farbzusatz, durch den eine Abschwächung der Lichtempfindlichkeit bewirkt wird (D.R.G.M. angem. 57^b. 648064; D.R.P. 57^b. 292723). — Chemische Fabrik a. Akt. (vorm. C. Schering), Berlin. Herstellung von stockfleckenfreien Entwicklungsschichten auf Trägern mit Barytunterlage (D.R.P. angem. 57^b. 6. G. 24136). — W. C. Renfrow und F. G. Wilcoc. Auf beiden Seiten mit lichtempfindlicher Schicht überzogenes, durchscheinendes Kopierpapier (D.R.P. 57^c. 269683). — A. Cobenzl. Beiträge zur Photochemie photographischer Papiere und der zu ihrer Herstellung erforderlichen Materialien (Chem.-Ztg. **1913**. 837. 886. 957. 990).

2. Halogensilberkollodium und -eiweiß.

Lüppo-Cramer führte den Einfluß des Trocknens auf die Empfindlichkeitssteigerung der Kollodiumemulsionen auf eine reversible Agglutinations-Reifung zurück. Drei Gruppen von Präservativen ließen sich abgrenzen: 1. Porenoffenhaltende Substanzen wie Zucker, Glycerin uud zahlreiche Kristalloide. 2. Kolloide, wie Gelatine, Albumin, Gummi, die durch Verhinderung einer allzu raschen Auskristallisation des Silbers aus seiner übersättigten Lösung bei der Entwicklung eine Schleierbildung verhüten. 3. Sensibilisatoren mit ausgesprochenem halogenabsorbierendem Charakter. Die Kollodium-Trockenplatten wurden in folgender Hinsicht gekennzeichnet: Die Reaktionen mit Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd ließen die Abwesenheit von Reduktionskeimen erkennen. Die Platten unterlagen sehr leicht der Umkehrung, die durch Halogenabsorptionsmittel völlig verhindert wurde. Dichroitischer Schleier war nicht nachweisbar. Die Keimbloßlegung mittels Jodidlösung gelang sowohl bei nassen als auch bei eingetrockneten Platten, bei chemischer und physikalischer Entwicklung, auch wirkte sie hier der Solarisation entgegen. Die Zerstäubungsreaktion mit Ammoniak und die Entwicklungsbeschleunigung durch Neutralsalze verliefen wie bei Gelatineplatten, während andere, an die Gegenwart von Gelatine gebundene Reaktionen, wie die Schichttiefenentwicklung mit Amidol und die farbige Entwick-

lung, hier naturgemäß nicht eintraten. Auf die Eignung der Kollodiumplatten zu der als Schnellphotographie bekannten Ferrotypie wurde hingewissen (Kolloid-Zeitschr. **16.** 155). — Kollophonium, Schellack, Elimiharz, Terpentinöl und Kanadabalsam als porenoffenhaltende Präservative wurden studiert. Die Permeabilität derartiger harzhaltiger Schichten war nach sieben Tagen noch unverändert. Diese Harze schützen jedoch nicht gegen eine übermäßig rasche Auskristallisation der übersättigten Silberlösung (Kolloid-Zeitschr. **17.** 105). — Einen bemerkenswerten Fall von Kornvergrößerung verbunden mit erheblicher Empfindlichkeitsverminderung stellte Lüppo-Cramer beim Nachbehandeln von Bromsilberkollodium mit Bromammoniumlösung fest (Kolloid-Zeitschr. **18.** 18; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 212). — H. Christensen begründete auf der Tatsache, daß eine Bromsilberkollodiumhaut, die mit Amylacetat oder dessen Mischung mit Isobutylalkohol gelöst worden war, nach der Entwicklung an den Bildstellen eine erhöhte Porosität zeigt, ein Diffusionsverfahren zur Herstellung farbiger Kopien (D.R.P. 289620; Kolloid-Zeitschr. **18.** 224; Phot. Ind. **1916.** 106). — Die Anwendung einer mit Eosinsilber angefärbten Kollodiumemulsion zur Anfertigung von Vergrößerungen nach flauen und vergilbten Silberbildern beschrieb K. H. Braun (Phot. Corr. **53.** 160). — Vgl. K. H. Braun. Vorpräparieren der Kollodiumplatten (Phot. Corr. **52.** 357). — Das Verfahren von E. Lehmann und P. Knoche zur Herstellung gereifter, feinkörniger Emulsionen mit tierischem und pflanzlichem Eiweiß als wesentlichem Bestandteil ist dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion einige Zeit bei einer unter ihrem Koagulationspunkt liegenden Temperatur digeriert und nach dem Auftrocknen mit Wasserdampf behandelt wird, wobei ihr koagulationsfördernde Salze bzw. koagulationsverzögernde zugesetzt werden können (D.R.P. 57^b. 288076).

3. Reifungserscheinungen.

Zum Kapitel der Lichtreifungen brachte Lüppo-Cramer weitere interessante Beiträge. Die Umwandlung der gelben Jodquecksilbergelatine in die rote geht unter geeigneten Bedingungen auch ohne Lichtzutritt vor sich. Es ist daher anzunehmen, daß die den Dispersitätsgrad vorübergehend erhöhende Belichtung nur bescheunigend auf die Reifung wirkt. Bei der Entstehung des mechanischen Bildes auf Jodsilber (jodierte Silberspiegel) läßt sich die eigentliche Zerstäubung von der Lichtreifung unterscheiden. Während die Zerstäubung einen vorübergehend höheren Dispersitätsgrad bewirkt, erfolgt bei der Lichtreifung die Teilchenvergrößerung dadurch, daß überschüssiges Jod vorübergehend Jodsilber löst. Interessante Formen der Lichtreifung treten auch bei Chlorsilberkollodium- und Chlorsilbergelatineschichten auf. Besondere Beachtung verdient die Rolle der typischen Kolloide wie der Papierfaser als Adsorbentien. Sie ist, abgesehen von der Sensibilisatorenwirkung während der Belichtung, schon vorher von großer Bedeutung. Hierbei ist nicht nur die Kolloidnatur des Adsorbens, sondern auch der Dispersitätsgrad des sich bildenden Schwermetallsalzes zu beachten. Diese Beziehungen gestatten nach Ansicht Lüppo-Cramers die An-

nahme, daß der grundlegende Unterschied der Reaktionen in heterogenen Systemen als die tiefere Ursache der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide anzusehen ist. Je größer das Korn, um so größer ist — ceteris paribus — die Lichtempfindlichkeit. Denn im Verhältnis zum iondispersen Silber, das etwa bei der photochemischen Zersetzung gelösten Silbernitrats entstehen müßte, ist der Dispersitätsgrad des aus Halogensilber gebildeten Silbers gering, und dadurch ist die Wiedervereinigung mit Halogen erschwert, während bei der Zerlegung des Silbernitrats sich bald ein Gleichgewichtszustand einstellt (Kolloid-Zeitschr. **16**. 150). — Zur Entwicklung von Silberphosphatgelatine sind alle üblichen Entwickler unbrauchbar, außer saurem Metolentwickler. Schleierkeime lassen sich auch hier mit Jodkaliumlösung bloslegen. Durch Wasserstoffsuperoxyddämpfe werden die Reduktionskeime zerstört, wobei das erste Stadium der Schleierkeimanätzung nicht zu beobachten ist. Auffallend und unerklärlich ist die Überführung normal belichteter Bilder in anscheinend solarisierte durch Umwandlung des Silberphosphates in Silberbromid vor der Entwicklung. Eine Sensibilisierung der Silberphosphatgelatine durch Erythrosin ist möglich. Die Schichten lassen sich durch Zitronensäure fixieren. Ein Gelatineunterguß scheint bei Silberphosphatcitratkollodiumschichten eine Sensibilisatorenwirkung auszuüben. Silbermolybdatgelatine erwies sich als sehr wenig empfindlich und stark zu Schleier neigend. Bei Silbercitratgelatine verhinderte der starke Schleier den Nachweis von Belichtungskeimen durch die verschiedensten Agenzien (Phot. Ind. **1915**. 547; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41). — Sehr ausgeprägte Reifungskristalle beobachtete Lüppo-Cramer beim Reifen von Rhodansilbergelatine. Die feinkörnige Emulsion zeigt nach kurzem Erwärmen große, ausgebildete Kristalle (Kolloid-Zeitschr. **16**. 113). Verschiedene Beispiele von Agglutinationsreifung wurden von R. E. Liesegang bei der Besprechung hierauf bezugnehmender Versuche Lüppo-Cramers diskutiert (Phot. Corr. **1915**. 145).

III. Analytische Methoden zur Emulsionstechnik.

1. Halogenbestimmung.

E. Valenta wies Chlorsilber in Halogensilbergelatineschichten durch Überführung in Ferrocyansilber nach, auf das Brom- und Jodsilber nicht reagieren. Das frisch gebildete Ferrocyansilber wird durch Salpetersäure zu orangefarbenem Ferricyansilber oxydiert (Phot. Corr. **1916**. 198; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 281). — Von L. W. Winkler wurden die bestehenden Methoden zur Bestimmung von Brom und Jod bei Gegenwart von Chloriden geprüft und neue angegeben. Mit Verwendung von Kaliumpermanganat kann die in einer Lösung enthaltene Menge Bromidion auch neben viel Chloridion genau bestimmt werden. Die bromometrische Methode eignet sich besonders zur Bestimmung sehr kleiner Brommengen. Hierbei wird das in Kohlenstofftetrachlorid gelöste freie Brom mit Verwendung wässeriger Jodlösung als Indikator durch Arsentrioxyd gemessen. Die Genauigkeit des Verfahrens von Grange-Fresenius zur Jodbestimmung wurde gesteigert (Zeitschr. f. angew. Chem.

1915. I. 494). — Vgl. ferner Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. I. 477 und 532). — J. Bekk hat die Methode zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander nach Baubigny dadurch modifiziert, daß er Chlor- und Bromsilber in Jodsilber überführte und indirekt bestimmte (Chem.-Ztg. **39**. 405; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 4). — O. L. Barnebey. Oxydimetrische und jodometrische Bestimmung von Jodid neben Chlorid und Bromid (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 1496; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 591). — A. Meyer. Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander (Chem.-Ztg. **39**. 708; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 591). — H. J. Cole. Bestimmung von Jod und Brom in Halogeniden mittels Tellursäure (Amer. Journ. Science, Silliman **38**. 265; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 635). — Mc. Lean und van Slyke. Methode zur Titration geringer Halogenmengen (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 1128; Zeitschr. für angew. Chem. **1915**. II. 591).

2. Gelatineuntersuchung.

Nach Wo. Ostwald läßt sich die Multirotation in Gelatinesolen durch ein System von Gleichungen annähernd genau darstellen. Die Viskosität verdünnter Gelatinesole zeigt Parallelerscheinungen der Multiviskosität, die nicht nur qualitativ mit denen der Multirotation übereinzustimmen scheinen (Kolloid-Zeitschr. **17**. 113). — Der Dampfdruck von Gelatine-Wassergemischen in Sol- und Gelform wurde von K. Gerike untersucht (Diss., Erlangen 1914; Kolloid-Zeitschr. **17**. 38; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 163). — Von A. Scott wurde die wahre Ausdehnung von 2, 6 und $10^0/_0$ig. wässerigen Gelatinelösungen für Temperaturen von $0-10^0$ ermittelt (Journ. of phys. Chem. **18**. 677). — Das direkt anzeigende Viscosimeter von Mc. Michael arbeitet nach dem Prinzip der Messung derjenigen Kraft, die nötig ist, in einer gegebenen Zeit die zu prüfende Flüssigkeit in eine bestimmte Bewegung zu setzen (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 961; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 126). — J. Schibig. Über die Bedeutung der Viskositätsmessung für die Kenntnis der organischen Kolloide (Intern. Zeitschr. f. Biologie **1**. 260). — E. C. Bingham. Eine Kritik der neueren Untersuchungen über Viskosität (Journ. chem. Soc. **103**. 959). — M. P. Applebey. Die Bestimmung der Viskosität (Journ. chem. Soc. **103**. 2167). — H. Kufferath. Der Einfluß der verschieden konzentrierten Gelatinen auf das Wachstum von Bakterien und Hefen (Zentralbl. f. Bakteriologie **42**. 557; Kolloid-Zeitschr. **17**. 62). — H. Crookes. Über metallische Kolloide und ihre bakteriziden Eigenschaften (Chem. News **109**. 217). — H. Wandrowski. Gelatineprüfung auf Wassergehalt, Aufsaugefähigkeit, Erstarrungspunkt, Schmelzpunkt, Viscosität, Festigkeit der Oberfläche, Veränderung beim Emulsionieren, Aschegehalt, Kalk-, Schwefelsäure-Alaungehalt, Zersetzungskeime (Phot. Ind. **1916**. 4). — G. Frerichs. Prüfung der Gelatine auf schwefelige Säure mit Kaliumjodatstärkepapier (Apoth.-Ztg. **31**. 223; Chem.-Ztg. **1916**. II. 283). — Nach A. Straub färbt Thioninlösung Agar violett, Gelatine dunkelblau (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **27**. 801). — Hinweise für eine rasche, oberflächliche Leimprüfung gab J. Fels (Papier-Ztg. **1914**. 789). —

L. Thiele. Die Fabrikation von Leim und Gelatine (Bibl. d. ges. Techn., Hannover). — A. Cobenzl. Prüfung der Gelatine bei verschiedenen Härtegraden und Zusätzen im Anschluß an Prüfungen der Reinheit des Papieres, der Schutzschicht und der Emulsion (Eders Jahrb. **28**. 70).

3. Prüfung auf Reinheit des Wassers. Wasserreinigung.

Clarence Bahlmann. Die Härtebestimmung in natürlichen Wässern (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 209; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 123). — H. Fischer. Beitrag zur Bestimmung der Gesamthärte im Wasser nach C. Blacher (Zeitschr. öffentl. Chem. **20**. 377; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 67; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 25). — O. Küper. Zur Härtebestimmung des Wassers (Zeitschr. f. phys.-chem. Unterr. **29**. 90; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 1190). — Permutit-A.-G. Berlin. Mittel zum Enthärten von Wasser nach Art der basenaustauschenden Stoffe (D.R.P. 85^b. 280691). — K. Ruegg. Verfahren zum Enthärten, Enteisenen, Entmanganen und Entsalzen von Gebrauchs- und Trinkwasser (D.R.P. angem. 85^b. R. 38359). — A. Kannenberg. Verfahren und Vorrichtung zum Zuführen und Verteilen der Luft für geschlossene Wasserenteisenungsanlagen (D.R.P. 85^a. 286913; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 67). — A. Krüger und G. Radlik. Verfahren zur Enteisenung von Grundwasser mittels mit Luft gesättigten Wassers in einem geschlossenen Strome (D.R.P. 85^a. 282408; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 174). — O. Vollmar. Verfahren zum Enteisenen und Entmanganen von Wasser (D.R.P. 85^a. 283155; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 230). — W. Wagenknecht. Verfahren zum Reinigen von natürlich vorkommenden Wässern, die das Eisen organisch gebunden enthalten (D.R.P. angem. 85^a. W. 43572). — J. Zöllner. Enteisenungsanlage, bei der Wasser durch Luftsauerstoff enteisenet und darauf filtriert wird (D.R.P. 85^a. 286295). — O. Mayer. Zur Filtration des Chlorions in natürlichen Wässern (Zeitschr. f. analyt. Chem. **54**. 147; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 304). — A. Gautier und P. Clausmann. Fluor in Trinkwässern (Bull. Soc. Chim. **15**. 657; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 123). — L. W. Winkler. Über die Bestimmung der freien Kohlensäure in Trink- und Nutzwasser (Zeitschr. f. analyt. Chem. **53**. 746; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II, 174). — L. W. Winkler. Bestimmung von unterchloriger Säure, Mangan und Phosphorsäure in Wasser (Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. I. 22). — L. Rosenthaler u. V. Jahn. Nachweis von salpetriger Säure in Trinkwasser (Apoth.-Ztg. **30**. 265; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 400). — C. Scholl. Die Perchloratmethode zur Kaliumbestimmung für Wasseranalysen (Journ. Amer. Chem. Soc. **36**. 2085). — H. Pick. Bestimmung kleinster Mengen von Blei in Leitungswasser (Arb. Kais. Gesundh.-Amt **48**. 155; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 13). — J. Tilmans und H. Mildner haben in ihrer Arbeit über die Prüfung des destillierten Wassers auf Brauchbarkeit für Salvarsanlösungen eine Reihe von Methoden zur Bestimmung von Bakterien und aller in Frage kommenden Metalle angegeben, die auch für die Wasserprüfung für photographische Zwecke Beachtung ver-

dienen (Zeitschr. f. angew. Chem. **1915.** I. 469). — M. Riegel. Verfahren zum Keimfreimachen von Wasser bei gewöhnlicher oder bis auf 40° erhöhter Temperatur (D.R.P. 85ª. 280098; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 67). — R. W. Pryer. Wasserreinigung durch Ozon (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 797; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 409). — L. W. Winkler. Bestimmung des Reduktionsvermögens natürlicher Wässer (Zeitschr. f. analyt. Chem. **53.** 561; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915.** II. 13). — P. Rohland. Kolloidtonreinigungsverfahren (Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 68).

IV. Struktur photographischer Schichten.

Nach den Darlegungen von C. E. K. Mees besteht die Bromsilbergelatine aus einem Konglomerat von Zellen, deren Wände aus hochprozentiger Gelatine bestehen und deren Inneres neben dem Bromsilberkorn eine relativ verdünnte Gelatinelösung enthält. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Korngröße wird dadurch erklärt, daß das hochempfindliche Korn mittlerer Größe nur an einer einzigen Stelle durch Licht verändert zu werden braucht, während das aus einem Netzwerk von Kristallen bestehende, weniger empfindliche und mehr disperse Korn an jedem einzelnen Teilkristall verändert werden muß. Das hochdisperse Korn schließt Gelatine in sich ein, die erst vom Licht durchdrungen werden muß, während das gereifte Korn gelatinefrei ist. Licht macht aus dem Bromsilberkorn Elektronen frei. Aus der Berechnung der zur Erzeugung eines Silberkernes erforderlichen Energiemenge geht hervor, daß sich innerhalb eines Bromsilberkornes nur ein einziger Silberkern bilden kann, wozu das Überschreiten eines Schwellenwertes erforderlich ist. Beim Eindringen der Bäder ist eine Makrodiffusion durch die Lumina von einer Mikrodiffusion durch die Wände der Poren zu unterscheiden. Bei der Entwicklung wird Bromsilber gelöst. Aus dieser Lösung schlägt sich nascierendes Silber auf den Keimen nieder. Das Auflösungsvermögen des Kornes ist nicht proportional seiner Feinheit, da bei einem bestimmten Feinheitsgrad eine seitliche Zerstreuung des Lichtes eintritt. Näher untersucht wurde der Einfluß der Korngröße auf Gradation, Farbe des Silberniederschlages, Solarisation und andere Eigenschaften der Emulsion (Journ. Franklin Inst. **179.** 141; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 1291; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 291; Kolloid-Zeitschr. **18.** 287; Phot. Ind. **1915.** 281 und 297). — Lüppo-Cramer wies darauf hin, daß sich durch Ausbleichen mit Quecksilberchlorid die innere Struktur des gewöhnlichen Negativsilbers mikroskopisch sichtbar machen läßt. Daß das normale Negativsilber kein kompaktes Metall ist, sondern die ausgesprochene Mikrostruktur eines Gels zeigt, war bereits früher u. a. aus seiner Labilität beim Trocknen und Wiederquellen und aus seiner Peptisierbarkeit beim Kochen mit Wasser hergeleitet worden (Kolloid-Zeitschr. **16.** 112). — Chapman Jones bestimmte die Teilchengröße der Silberpartikel für bestimmte Farben und stellte die Abhängigkeit der Farbe von einem bestimmten Partikeldurchmesser fest (Wien. Mitt. **20.** 76; Phot. Ind. **1915.** 269). — Von K. Schaum wurde auf die Wirkung von Wassertropfen auf Halogen-

silbergelatineschichten als Folge partieller Quellung hingewiesen und an Mikrophotogrammen eingehend erörtert. Eine besondere Rolle scheint hierbei die Zugwirkung der eintrocknenden Gelatine zu spielen (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **16**. 154). — Nach E. Senior ist die Markierung von Wasser-(Regen)-tropfen auf Bromsilbergelatine auf physikalische Ursachen, und zwar auf Falten- und Wellenbildung in der Gelatine zurückzuführen (Brit. Journ. of Photogr. **1916**. 403; Phot. Ind. **1916**. 542). — Lüppo-Cramer teilte seine Beobachtungen über die Vorgänge mit, die nach seiner Ansicht die Größe des Plattenkornes und die Plattenoberfläche beeinflussen können. Die Begriffe: Plattenstruktur und Kornstruktur seien nach Kaiserling streng zu trennen (Phot. Ind. **1915**. 148). — Die Größe des Plattenkornes ist nach Frisius praktisch von keinem Einfluß auf die Vergrößerungsfähigkeit des Negativs (Phot. Ind. **1915**. 102).

V. Latentes Bild.

Umfangreiche Untersuchungen über Natur und Beeinflussung der latenten Bildsubstanz stellte in der Berichtszeit Lüppo-Cramer an. Als Hinweis auf eine Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte betrachtet er die Tatsache, daß beim Behandeln der Platte mit Ammoniakdampf die belichteten Teile grobkörniger als die unbelichteten werden (Kolloid-Zeitschr. **17**. 51). — Auch die Erscheinung, daß Entwicklungspapiere, Diapositive und auch gewöhnliche Negative nach Behandlung mit einem verdünnten Bichromatbade weichere Bilder geben, erklärte er dadurch, daß das Bromsilber an den stärker bestrahlten Bildstellen infolge der Lichtzerstäubung einen höheren Dispersitätsgrad besitzt als an den schwächer belichteten. Es sei deshalb dem oxydierenden Einfluß des Bichromates leichter zugänglich (Phot. Ind. **1915**. 428; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41). — Es ist noch unentschieden, ob die von Lüppo-Cramer beschriebene Wirkung der Amidolimprägnierung auf das Zustandekommen des Zerstäubungsbildes als Beweis dafür zu betrachten ist, daß das Amidol die Empfindlichkeit bei nachfolgender gewöhnlicher Entwicklung deshalb herabsetzt, weil es die Zerstäubung verhindert (Phot. Corr. **1915**. 278). — Bei der Untersuchung der Lichtreifung an jodierten Silberspiegeln ergab sich, daß bei diesem rein physikalischem Vorgange unterschieden werden muß zwischen der Zerstäubung des Kornes durch Licht und der nachfolgenden Teilchenvergrößerung, die durch eine intermediäre Lösung in Jod vermittelt wird (Kolloid-Zeitschr. **16**. 150). — Das latente Bild auf Jodsilber läßt sich als Hauchbild durch Joddämpfe sichtbar machen und photographieren. Es handelt sich um eine Kondensation des Joddampfes durch das physikalisch veränderte, höher dispers gewordene Jodsilber (Phot. Ind. **1915**. 444; Kolloid-Zeitschr. **17**. 26). — Zur Entwicklung des latenden Bildes auf Jodsilber durch Wasser- und Joddämpfe vgl. auch Phot. Rundsch. **52**. 193. — Hochdisperses und mit Natriumnitrit getränktes Bromsilber, das nach der Belichtung mit Ammoniak geräuchert und grobkörniger gemacht wurde, geht in Photobromid über, das gegen Chromsäure und Persulfat beständig ist (Kolloid-Zeitschr. **17**. 26; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41). — Ein anderer Fall von Photobromidbildung durch Reifung

wurde beim Zusammentritt der Kolloidteilchen nach dem Belichten in einem Gelgerüst beobachtet (Kolloid-Zeitschr. **17.** 26—28). — Die Versuche Lüppo-Cramers über Kornoberflächenbeeinflussung zeigen, daß Behandlung mit Molybdat das latente Bild für physikalische Entwicklung mehr abschwächt wie für chemische. Mit Molybdat behandelte kornlose Bromsilberplatten haben an sich eine bedeutend geringere Empfindlichkeit wie nicht vorbehandelte Platten, sowohl bei chemischer wie bei physikalischer Entwicklung. Bei Ammoniakdampfentwicklung zeigt sich dagegen die Molybdatplatte überlegen. Kaliumbichromat verhält sich ähnlich. Der Versuch zeigt, daß die Verhinderung des Zustandekommens des chemischen latenten Bildes durch Oxydationsmittel die Ausbildung des mechanischen Bildes unterstützt. Auch Halogenabsorptionsmittel, wie Nitrit, beeinträchtigen das Reifungsbild bei Ammoniakdampfentwicklung nicht, sondern fördern es (Kolloid-Zeitschr. **17.** 135). — Durch neuere Versuche an Lippmann-Platten wurde festgestellt, daß durch Imprägnierung mit Bromkalium die chemische Veränderung der Platte im Licht beeinträchtigt und die auf der Erhöhung des Dispersitätsgrades beruhende Entwicklung mit Ammoniak befördert wird. Im Gegensatz zu dem Verhalten gereifter Schichten ergeben unter Sensitometerskalen im Sonnenlicht belichtete kornlose Schichten bei Ammoniakentwicklung dieselbe Gradzahl wie bei Reduktionsentwicklung, falls vor der Belichtung keine Reduktionskeime vorhanden waren (Kolloid-Zeitschr. **17.** 51). — Lüppo-Cramer erzielte auch mit Rhodanammonium eine entwicklungsbeschleunigende Wirkung der Keimbloßlegung bei nachfolgender physikalischer Entwicklung in Metolsilberlösung und chemischer Entwicklung mit Glycinpottasche und Metolsoda. Dagegen trat bei Entwicklung mit Hydrochinonpottasche eine Verdeckung der Wirkung des Rhodansalzes ein, hervorgerufen durch einen sekundären Einfluß des Rhodanids auf den Reduktionsvorgang (Phot. Corr. **52.** 107). — Die Untersuchungen H. Nordensons über die zerstäubende Wirkung des Lichtes mit besonderer Rücksicht auf die photographischen Probleme führten zu dem Ergebnis, daß bei Metallen im Vakuum oder in Gasen keine Zerstäubung stattfindet. Bei Metallen in Flüssigkeiten findet in gewissen Fällen, aber nur auf chemischem Wege, Kolloidbildung statt. Bei nichtmetallischen Substanzen findet in einigen Fällen Strukturänderung statt, die auf chemische Umwandlungen zurückzuführen ist. H. Nordenson stellt somit die Existenz einer Lichtzerstäubung in Abrede. Bei dem Fehlen stichhaltiger Nachweise für die Strukturveränderung photographischer Schichten infolge Lichtwirkung sei die auf Annahme einer Lichtzerstäubung beruhende Erklärung des latenten Bildes (besonders bei lichtentwickelten Bildern und Umkehrungserscheinungen) zu verwerfen (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 1). — Auf Grund seiner früheren, auch an dieser Stelle wiedergegebenen Arbeiten trat Lüppo-Cramer in wesentlichen Punkten der Ansicht Nordensons entgegen und glaubte, daß die Zerstäubungsreaktionen nicht wesentlich davon berührt werden, ob die Zerstäubung primär auftritt oder erst als sekundäre Folge der Halogenexplosion im Korninneren aufzufassen sei (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 125). — H. Nordenson wies darauf hin, daß diese

Einwände Lüppo-Cramers in anbetracht seiner hypothetischen Annahmen sowohl im Falle des Jodsilbers wie der Ammoniakreifung des belichteten Bromsilbers nicht stichhaltig seien (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 288). — Auf Grund der experimentellen Arbeiten P. G. Nuttings hält K. Mees der Subhaloidtheorie entgegen, daß die während der Belichtung auf die Platte gelangende Energiemenge weder hinreicht, um eine merkliche Menge von metallischem Silber noch von Subbromid zu bilden. Die Idee eines latenten Bildes, bei dem sich die einzelnen Körner chemisch nennenswert vom Bromsilber unterscheiden, sei fallen zu lassen. Die Untersuchung behandelte einen speziellen Fall der Exposition, bei der die Energiemenge des Lichtes gerade noch hinreichte, um in jedem Korn ein Molekül zu beeinflussen, und K. Mees glaubt, daß die latente Bildsubstanz aus Körnern bestehe, von denen jedes unter dem Einfluß des Lichtes auf 1 Molekül 1 Elektron verloren hat. Dieses um 1 Elektron ärmere Molekül übt bei der Entwicklung eine Keimwirkung aus (Journ. Amer. Chem. Soc. **35.** 1727; Kolloid-Zeitschr. **18.** 171). — Nach Versuchen M. Volmers besteht ein Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und lichtelektrischem Leitfähigkeitseffekt. Es ist wahrscheinlich, daß der letztere nicht durch freie, sondern durch partiell abgetrennte Elektronen erfolgt (Zeitschr. f. Elektrochem. **21.** 113; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 1246). — Als reine Dissoziationserscheinung wird das latente Bild von R. Formhals aufgefaßt. Die strahlende Energie dissoziiert bei Gegenwart der stets wasserhaltigen Gelatine das Bromsilber. Der Entwickler reduziert nur das dissoziierte Bromsilber. Bromkalium hemmt die Dissoziation und damit die Entwicklung (Chem.-Ztg. **39.** 917; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 147; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 358; ferner eine Mitt. Phot. Corr. **53.** 115). — R. Lorenz, W. Eitel und K. Hiege beobachteten, daß Kristalle von Chlor- und Bromsilber im Strahlenkegel des Ultramikroskopes bei längerer Belichtung mehr und mehr undurchsichtig werden und eine violette bis schwarze Färbung annehmen. Diese Färbung beruht auf Ausscheidung metallischen Silbers, die nach R. Zsigmondy im Sinne der Submikronenbildung anzusprechen ist. Die Verfasser folgern, daß das latente photographische Bild gleichfalls nur aus einem äußerst feinen Metallnebel in dem betreffenden Haloidsalz in kolloidaler Verteilung bestehe (Zeitschr. f. anorg. Chem. **91.** 40 und **92.** 27; Kolloid-Zeitschr. **18.** 121; Phys.-Chem. Zentralbl. **12.** 25). — Die Bedeutung dieser Beobachtungen für die Silberkeimtheorie des latenten Bildes gemäß der Gleichung: $n\,AgBr + \text{Licht} = \underbrace{(n-1)AgBr + Ag}_{\text{latentes Bild}} + Br$ liegt auf der Hand.
Es wurde ferner gezeigt, daß die durch Lichtwirkung in einem optisch leeren Bromsilberkristall ausgeschiedenen sehr kleinen Teilchen durch Erwärmen bei Lichtausschluß wachsen. Auf die interessanten Ergebnisse dieser allgemein Metallnebel und Pyrosole behandelnden Arbeit von R. Lorenz sei ausdrücklich hingewiesen. — In seiner Arbeit über den Einfluß des Lichtes auf kolloide Systeme untersucht H. Stintzing die Frage nach der Existenz physikalischer Wirkungen des Lichtes, besonders den Einfluß des Lichtes auf den Dispersitätsgrad kolloider

Systeme und die Stoffanreicherung durch Wanderung nach den belichteten Teilen partiell bestrahlter kolloider Systeme (Kolloidchem. Beihefte **6.** 231; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 777). — Nach B. Homolka besitzen indogene Entwickler die Fähigkeit, das latente Lichtbild zu einem aus metallischem Silber und aus einem indigoiden Farbstoff zusammengesetzten sichtbaren Bild zu entwickeln. Außer den bereits früher angeführten Körpern wird jetzt auch das 4-Oxykarbostyril, daß durch das latende Bild zu Karbindigo oxydiert wird, genannt. Bekanntlich schließt B. Homolka aus diesem Verhalten auf die Perbromidnatur des latenten Bildes (Phot. Corr. **53.** 201). Auch darin glaubt er eine Stütze für diese Theorie zu sehen, daß stark solarisierte Schichten durch leicht oxydierbare Lösungen wieder in einen annähernd normalen Zustand zurückversetzt werden können. Solche Lösungen sind: Ferrocyankalium, Sulfite, Anilinsalze, Resorcine, m-Diamine, m-Amidophenole u. a. Besonders wirksam ist die -NH-CH_2-Gruppe, z. B. in Phenylglycin. Derartig regenerierte Schichten eignen sich sowohl für den Auskopier- wie für den Entwicklungsprozeß (Phot. Corr. **53.** 285). — Eine Selbstverstärkung des latenten Bildes beobachteten Abrahams und Mees während der Aufbewahrung. Die Empfindlichkeit soll während der ersten vier Stunden nach dem Belichten um 10% steigen und in den nächsten 4—6 Stunden um weitere 5%. Danach bleibt die Empfindlichkeit konstant (Wien. Mitt. **20.** 279). — Unter Hinweis auf die in meinem letzten Bericht angeführten Arbeiten von J. Beck erwähne ich noch die Untersuchungen von L. Wöhler und W. Krupko über die Lichtempfindlichkeit der Azide des Silbers, Quecksilbers, Bleies, des basischen Bleies und des Cupro- und Cuprioxydes. Die entstandenen Belichtungsprodukte bestehen nach Ansicht der Autoren nicht aus Subaziden, sondern aus einem Gemisch von unverändertem Normalazid und fein verteilten kolloidem Metall (Berl. Ber. **46.** 2045).

VI. Umkehrerscheinungen.

K. Schaum führte auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Leipzig 1916 folgendes aus: Bemühungen zur Vervollkommnung der photographischen Schichten sind um so aussichtsreicher, je besser wir den Mechanismus der photographischen Reaktion an Halogensilbergelatine erkennen. Aus der eigenartigen Form der Schwärzungskurve hat man auf eine dreistufige Folgereaktion geschlossen (Elder, Trivelli). Nimmt man das (partiell umkehrbare) Reaktionsschema A (Halogensilber) $\rightleftarrows$ B (entwickelbares Lichtprodukt) $\rightleftarrows$ C (nicht entwickelbares Lichtprodukt) an, ohne etwas Näheres über die chemische bzw. physikalisch-chemische Natur der Stoffe oder Stoffsysteme B und C auszusagen, so lassen sich zahlreiche, sonst schwer zu deutende Erscheinungen, wie die eigenartigen Umkehrungen vom Typus des Claydenschen Effektes (schwarze Blitze) leicht erklären. Die unter vergleichbaren Bedingungen gewonnenen Schwärzungskurven für verschiedene Energiearten zeigen ein sehr verschieden hohes Maximum (Volmer). Ein besonders hohes liefern Röntgenstrahlen, ein mittleres Funkenlicht, ein niedriges gewöhnliches Tages- oder Lampenlicht. Bei sukzessiver

Einwirkung verschiedener Energieformen treten anomale Summationserscheinungen auf; z. B. bleibt bei der Reihenfolge X-Strahlen und gewöhnliches Licht die Schwärzung meist hinter der zu erwartenden zurück, sie kann sogar geringer sein als jede der von den angewendeten Energiemengen bedingten Einzelschwärzungen (Villard u. a.). Bei umgekehrter Reihenfolge der Bestrahlungen unter sonst völlig gleichen Bedingungen sind die Schwärzungen größer als die erwarteten (Volmer und Schaum). Die ganze Fülle der recht verwickelten Erscheinungen läßt sich übersehen, wenn man annimmt, daß die erste Bestrahlung bestimmte Mengen von B und C gebildet hat, und daß durch die zweite Bestrahlung die nach dem oben angeführten Reaktionsschema möglichen Vorgänge sich mit einer von der Natur der Strahlung abhängigen Geschwindigkeit abspielen; je nachdem $\Delta B \gtreqless 0$ ist, wird die Summationsschwärzung größer, gleich oder kleiner sein, als die durch die erste Einwirkung allein erzielte. Nach Villard sollen die spektralen Empfindlichkeiten der Reaktionen $A \longleftarrow B \longrightarrow C$ ein Minimum im Grün haben. Nach neueren Versuchen von Langerhannß scheint dagegen die spektrale Empfindlichkeitskurve der betreffenden Platte maßgebend zu sein. Abgesehen von der Deutung bekannter, verwickelter Phänomene hat jenes Reaktionsschema in sofern Nutzen gebracht, als es interessante Erscheinungen vorhersagte, die realisierbar waren, so daß es mindestens als heuristisch wertvolle Arbeitshypothese betrachtet werden darf (Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 395). — Nach K. Mees wird bei starker Belichtung Bromsilber in Silber und Brom gespalten. Brom verhindert exponiertes Bromsilber an schneller Entwicklung. Daher sind Bromsilberkörner, die vom Licht völlig gespalten sind, schwerer als solche Körner zu entwickeln, die nur den photoelektrischen Effekt des latenten Bildes erfahren haben (Phot. Ind. **1915**. 298). — Versuche Lüppo-Cramers zeigten, daß gereifte Chlorsilbergelatine sich der Solarisation gegenüber ganz analog der Bromsilbergelatine verhält, nur daß bei Chlorsilber Größe und Struktur des Kornes das Zustandekommen der Umkehrung noch mehr wie bei Bromsilber beeinflussen (Phot. Corr. **52**. 281; Phot. Wochenbl. **42**. 5). — Solarisiert belichtete Schichten werden nach oxydativer Behandlung nicht leichter reduzierbar, wie das Versagen der Eisenoxalatentwicklung des mit Chromsäure behandelten Bildes beweist. Bei Anwendung sulfithaltiger Entwickler wird der Prozeß durch die keimbloßlegende Wirkung des Sulfits verwickelter (Phot. Corr. **52**. 339). — Das Verhalten der Reduktionsmittel gegenüber solarisierten Bildern deutete Lüppo-Cramer nicht im Sinne der Homolkaschen Perbromidtheorie (s. o.), sondern als Wirkung von halogenentziehenden Mitteln, die nur während der Belichtung eintritt und in der üblichen Weise auch ohne Annahme des hypothetischen Perbromids erklärt werden kann (Phot. Corr. **53**. 386). — Die schon früher von M. Mercier (Bull. de la Soc. franç. de Photogr. **1898**. 429; Photogr. Mitt. **1898**. 237) und E. Valenta (Eders Jahrb. **1899**. 320) bearbeitete Imprägnierung photographischer Schichten mit Amidol als Schutzmittel gegen Solarisation wurde nachgeprüft. Danach wird durch Vorbehandlung mit oxydierten wie nicht oxydierten Amidollösungen die Empfindlichkeit bei chemischer

und physikalischer Entwicklung stark vermindert. Die Wirkung ist um so stärker, je weniger oxydiert die Lösung ist. Die Wirkung des Amidols auf Empfindlichkeit und Solarisationsverminderung ist auf dasselbe Prinzip zurückzuführen wie die Wirkung halogenabsorbierender Substanzen allgemein (Phot. Ind. **1915**. 102). — Die Wiederumkehr solarisierter Schichten durch partielle Fixierung kann nicht auf einen verschiedenen Zustand der verschiedenen Schichtlagen nach Oberfläche und Dicke zurückgeführt werden, sondern es handelt sich um eine keimbloßlegende Wirkung des Thiosulfates auf die belichteten Bromsilberkörner (Phot. Corr. **52**. 340). — R. E. Crowther vermied die Solarisation durch Baden der Platten in p-Phenylendiamin oder seinen Derivaten bzw. durch Zusatz dieser Körper zur fertigen Emulsion bei nachfolgender Entwicklung mit salzsaurem p-Phenylendiamin (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 817; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 523; La Photographie **1914**. 95; Eders Jahrb. **28**. 307; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 974).

VII. Entwicklung.

1. Theorie der Entwicklung.

Allgemeines. In seinen Beiträgen zur physikalischen Chemie der Entwicklung hob K. Mees hervor, daß die Geschwindigkeit der Entwicklung der allgemeinen Gleichung für eine molekulare Reaktion entspricht und hauptsächlich durch Diffusionsvorgänge beeinflußt wird (Chem.-Ztg. **1914**. 428). — Eine Nachprüfung des Watkinschen Entwicklungsfaktors wurde von K. Mees und S. H. Wratten unter Berücksichtigung der Stärke des Entwicklers, der Temperatur und des Alkaligehaltes der Lösung vorgenommen. Danach kann bei Einhaltung gewisser Grenzen ein Konstantbleiben des Faktors angenommen werden (Brit. Journ. of Phot. **1916**. 430; Phot. Ind. **1916**. 576; Phot. Corr. **53**. 370). — Die Zuverlässigkeit des Entwickelns mit Hilfe des Entwicklungsfaktors unter Zugrundelegung der Anentwicklungsdauer wurde von R. Renger-Patzsch betont und die Anwendung dieser Methode bei verschiedenen Entwicklern beschrieben (Phot. Ind. **1916**. 698). — Vgl. E. A. Biermann. Die Berechnung des Entwicklungsfaktors bei Autochromplatten (Camera Craft **1914**. 555; Phot. Wochenbl. **41**. 110). — F. C. Frary und A. H. Nietz nahmen nach ihren Untersuchungen über das Reduktionsvermögen photographischer Entwickler, gemessen durch ihre Einzelpotentiale, über die Wasserstoffpotentiale von Natriumhydratlösungen und die Dissoziationskonstante des Wassers, sowie über die Hydrolyse von Natriumkarbonat in Lösung an, daß je nach den Bedingungen Natrium in ein oder in beide Hydroxyle des Hydrochinons eintreten kann. Bei Abwesenheit von Sulfit entsteht bei den üblichen Konzentrationen Mononatriumhydrochinon. Auch bei vollständiger Oxydation verändert ein Hydrochinonentwickler seinen Alkalititer nicht. Ohne Gegenwart von Sulfit scheint sich 1 Mol Metol mit 3 Mol Natriumhydroxyd zu verbinden (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 2273; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 358). — Nach weiteren Untersuchungen läßt sich das absolute Re-

duktionsvermögen der Entwickler durch die Berechnung des Wasserstoffpartialdruckes, dem der Entwickler entspricht, feststellen (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 2246; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 357). — Die oxydierende Einwirkung von Silbersalzen auf p-Amidophenol und Metol untersuchte F. Kropf und charakterisierte die Oxydationsprodukte dieser Substanzen (Journ. f. prakt. Chem. **88**. 73; Chem. Zentralbl. **1913**. II. 549; Eders Jahrb. **28**. 328). — Über die Löslichkeiten schwerlöslicher Silbersalze vgl. die Untersuchungen von A. E. Hill und A. Thiel (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 508 und 510; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 1253).

Beschleunigung und Verzögerung der Entwicklung. Eine Reihe von Isocyaninen beschleunigen bei einer bestimmten Zusammensetzung des Entwicklers sowohl die Entwicklung des Lichtbildes wie des Schleiers. Lüppo-Cramer glaubte, daß die Koagulationswirkung der Farbstoffe hierbei eine Rolle spiele, und daß die nach dem vorliegendem Tatsachenmaterial noch nicht abgeschlossene Erklärung auf kolloidchemischem Gebiete zu suchen sei (Kolloid-Zeitschr. **18**. 163). — Die Reaktion wird von Erythrosin vereitelt, woraus gefolgert werden kann, daß sie im Bereiche des Bromsilberkornes vor sich geht. Diese Versuche brachten auch interessante Ergebnisse über Beeinflussung der Reaktion durch die Konzentration der Farbstofflösungen und durch die Art des Entwicklers (Kolloid-Zeitschr. **19**. 17). — Nach einer weiteren Versuchsreihe Lüppo-Cramers setzen eine Reihe von basischen Farbstoffen bei alkalischer Entwicklung den Dispersitätsgrad des reduzierten Silbers erheblich herab. Man kann daher annehmen, daß die zu Beginn der Entwicklung intermediär entstehenden Silberteilchen noch im amikroskopischen Gebiete liegen und durch die erstarrte Gelatine diffundieren können. Die Reaktion tritt sowohl bei der Reduktion von Bromsilber und Lösungsmittel (Thiosulfat, Rhodanammonium, Ammoniak) wie auch von Silbernitrat ein. Dagegen findet bei der Anwendung saurer Reduktionsmittel bei Gelatinegegenwart eine Verzögerung der Reduktion durch Zusatz derselben Farbstoffe statt (Kolloid-Zeitschr. **19**. 278). — Die Beschleunigung der Eisenvitriolsilbersalzreduktion durch Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure führte Lüppo-Cramer darauf zurück, daß durch die genannten Säuren die Ferriionen weitgehender in ein Komplexion übergeführt werden wie die Ferroionen. Es werden mehr Ferriionen beseitigt, die Tendenz der Umkehrung wird verringert und dadurch die Reduktionswirkung unterstützt (Phot. Corr. **52**. 36). — Vgl. hierzu auch die älteren Abeggschen Arbeiten (Arch. f. wiss. Photogr. **2**. 76; Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**. 471 und 481). — Einen Fall von Entwicklungsbescheunigung durch Mangansuperoxyd bei saurem Amidolentwickler beobachtete E. Cousin (Bull. Franç. **1914**. 186; Phot. Wochenbl. **41**. 3). — Die Entwicklungsbeschleunigung durch Quecksilberjodid ist nach Lüppo-Cramer unabhängig vom Quecksilbergehalt und ist nur auf die allgemeine Beschleunigung infolge der Keimbloßlegung durch lösliche Jodide in bestimmten Entwicklern zurückzuführen. Da außer den Belichtungskeimen auch die Schleierkeime bloßgelegt werden, ist die Methode ohne praktische Bedeutung (Phot. Corr. **53**. 349). — Über Newtons

Methode der Anwendung von Jodquecksilber als Bescheuniger in pottasche- oder sodahaltigen Entwicklern vgl. Bull. of Photogr. Nr. **466.** 54; Phot. Ind. **1916.** 593. — Lüppo-Cramer führte die Eigenschaft einer Anzahl von Alkalisalzen wie Citrat, Phosphat, Wolframat, Molybdat und Borat, die Entwicklung unter gewissen Bedingungen stark zu verzögern, darauf zurück, daß die entsprechenden Säuren schwerlösliche Silbersalze bilden (Phot, Corr. **52.** 169). — Während hier ein ausgesprochen stabilisierender Einfluß der genannten Salze auf die Silbersole vorliegt, konnte früher festgestellt werden, daß die meisten Neutralsalze wie Sulfate, Nitrate, Oxalate u. a., die Suspensionskolloide koagulieren und beschleunigend in den Hervorrufungsprozeß eingreifen (Phot. Corr. **52.** 35: Kolloid-Zeitschr. **15.** 164; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915.** Heft 29. 190; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 591). — L. T. Woods entwickelte mit formalinhaltigem Hydrochinonentwickler, um durch Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit ein langsames Angreifen der Lösung zu erzielen (Brit. Journ, of Photogr. **1913.** 769). — Über Verzögerung der Entwicklung durch Glycerinzusatz bei Platinbildern (vgl. Photogr. Times **1915.** 260; Photogr. Wochenbl. **41.** 165). — J. Maldiney, Zusatz von Zucker zu Metolhydrochinonentwickler macht diesen viskoser und läßt die Lösung langsamer in die Gelatine eindringen (Compt. rend. **161.** 73). — Als Verzögerer wurde eine Mischung von Bromkalium und Cyankalium empfohlen (Phot. Ind. **1915.** 735).

Thermoentwicklung. Die Thermoentwicklung erfuhr eine neue Bearbeitung von F. C. Lambert, der eine neue Tabelle der proportionalen Zeiten für Entwickler verschiedener Temperaturkoeffizienten aufstellte (The Photogr. Times **1915.** 386; Phot. Ind. **1915.** 735). — Das Arbeiten mit hochtemperierten Entwicklerlösungen wird in Camera Craft (**1915.** 121) beschrieben. Die Angaben sind für Tropenentwicklung zu beachten. Empfohlen und bearbeitet wurden Amidol, Metochinon, Pyrogallolmetol, Hydrochinonmetol (Phot. Ind. **1915.** 332). — Eine Vorhärtung mit Formalin bei Thermoentwicklung empfahl Clute (Phot. Ind. **1915.** 554; Phot. Corr. **53.** 39). — Vgl. ferner A. Purdon. Glycin als Thermoentwickler (Phot. Ind. **1916.** 140). — Thermoentwicklung mit Edinol (Popular Photography **1916.** 234; Phot. Ind. **1916.** 196). — Glycin ist wenig empfindlich gegen Kälte (nach v. Hübl, Phot. Rundsch. **53.** 11). — Einfluß der Temperatur auf Metollösungen (Wien. Mitt. **20.** 38). — Den Einfluß niedriger Temperatur beim Arbeiten mit verschiedenen Entwicklern und Tonungsbädern besprach P. Hanneke (Phot. Chron. **1915.** 385).

Entwicklung bei Fehlexpositionen. Bei der Entwicklung von Platten zweifelhafter Exposition bestimmten die Gebr. Lumière unter Benutzung einer für diesen Zweck umgearbeiteten Tabelle aus der Dauer der Anentwicklnng (der Anentwickler enthält sehr wenig Alkali) die Ausentwicklungszeit nebst der Zusammensetzung des erforderlichen Entwicklers. Als Stammentwickler dient Pyrogallolsoda (Phot. Ind. **1916.** 609). J. A. Detonie. Die Praxis der Entwicklung bei zweifelhaft richtiger Exposition. Verlegt Wien IX. — Entwicklung bei zweifelhafter Belichtung (Phot. Chron. **1915.** 209). — Zweischalenentwicklung bei zweifel-

hafter Belichtung (Wien. Mitt. **20.** 271). — Renwik besprach Theorie und Praxis der Behandlung unterexponierter Platten in einer längeren Abhandlung (Phot. Journ. **53.** 127; Bull. Soc. Franç. **1913.** 374). — Bei unterbelichteten Platten vermeidet man zu große Härte durch häufige Unterbrechung des Entwickelns, in dem man den Entwickler in den Zwischenzeiten an den stark belichteten Stellen sich aufbrauchen läßt (Phot. Corr. **53.** 312). Rationelle Entwicklung unterexponierter Schichten (Atelier **1916.** 77).

Schleier. Die Verschleierung durch Neutralsalze und basische Farbstoffe, wie Isocyanine, glaubte Lüppo-Cramer auf eine gemeinsame Ursache zurückführen zu können. Die Schleierbildung durch Farbstoffe ist auf eine Koagulierung der von Anfang an in der Schicht vorhandenen Silberamikronen zurückzuführen, wobei die Natur des Entwicklers nicht mehr ausschlaggebend ist. Die Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe besteht in der Koagulationswirkung auf die erst bei der Entwicklung entstehenden Silberteilchen. Diese Wirkung ist daher abhängig vom Dispersitätsgrad des naszierenden Silbers und damit von der Entwicklungsart. Die Koagulation von Silberultramikronen findet leichter in flüssigen Emulsionen als beim Baden fertiger Platten statt. Die den Schleier begünstigende Wirkung des Ammoniaks bei Gegenwart basischer Farbstoffe beruht darauf, daß Ammoniak an der äußersten Oberfläche Bromsilberteilchen löst, die beim Eintrocknen wieder auskristallisieren und Farbstoff einschließen. Dieses tiefere Eindringen des Farbstoffes in das Bromsilber begünstigt sowohl Schleierbildung wie optische Sensibilisierung (Phot. Corr. **53.** 231). — Lüppo-Cramer brachte Mikrophotogramme des Schleierkornes sogenannter glasklarer Schichten (Phot. Corr. **52.** 105). — Blake Smith. Entfernung von Gelb- und anderen Farbschleiern durch Bleichung und Rückentwicklung (Phot. Rundsch. **53.** 214). — J. A. Detonie empfahl zur Entfernung des Gelbschleiers Mischungen von Ferrosulfat mit Alaun, die mit Schwefelsäure oder Citronensäure angesäuert sind (Phot. Rundsch. **52.** 122). — Auch citronensaure Sulfitlösungen mit Alaunzusatz sollen sich für diesen Zweck eignen, während citronensaure Eisenchloridlösung gleichzeitig eine Abschwächung des ganzen Bildes bewirkte (Phot. Rundsch. **52.** 201).

2. Photochemie der Entwicklersubstanzen.

Das 4-Oxyphenylmethylglycin (vgl. D.R.P. 270756 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin), kurz Methylglycin genannt, wurde durch die Versuche E. Valentas dahin charakterisiert, daß es in bezug auf Entwicklungsgeschwindigkeit und -vermögen etwa zwischen Glycin und Metol steht. Das Verhalten dieses neuen Präparates gegen Temperatureinflüsse ist ungefähr das gleiche wie bei Glycin, doch macht sich der verzögernde Einfluß des Bromkaliums bei letzterem stärker bemerkbar wie bei Methylglycin. Der Entwickler eignet sich auch für Kollodiumplatten (Phot. Corr. **52.** 90; Phot. Ind. **1915.** 260; Phot. Rundsch. **52.** 103; Phot. Chron. **1915.** 182). — Die von J. Desalmes (vgl. Bull. de la Soc. franç. de Photogr. III. Ser. III. Bd. 94) beschriebene p-Amido-p-oxydiphenylamino-sulfosäure und von der Soc. anonyme des matières colorantes in Paris als Sulfinol in den Han-

del gebrachte Entwicklersubstanz wurde von E. Valenta neu untersucht und Vorschriften für normale und weiche Entwicklung gegeben. Ohne besondere Vorzüge vor den bekannten und bewährten Entwicklern zu zeigen, sind die konzentrierten Sulfinollösungen stark gefärkt. Außerdem sind zur Herstellung normaler Lösungen relativ große Mengen der Sulfosäure erforderlich (Phot. Corr. **52.** 26). — Während die Monoalkyläther des Hydrochinons und des Brenzkatechins keine Entwickler sind, wurde die entwickelnde Kraft des 1,4-Dioxynaphthalins von den Farbwerken Meister Lucius und Brüning in Höchst festgestellt (D.R.P. 57^b. 283149; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 256; Phot. Ind. **1915.** 294). — Hierüber und auch über das Oxyisokarbostyril, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-NH \\ \underset{OH}{C} = CH \end{matrix}\right.$, derselben Firma vgl. unter „Farbige Entwicklung“.

3. Physikalische Entwicklung.

Nach den Versuchen R. E. Liesegangs erfolgt bei der physikalischen Entwicklung die Wanderung des Silbers zu den Keimen nicht in kolloidalem Zustande, sondern, wie Ostwald annahm, im Zustande einer echten Lösung. Die Konzentration dieser übersättigten Lösung braucht deshalb keine geringe zu sein, da es sich z. B. bei der Bildung kolloider Kieselsäure gezeigt hat, daß der spätere kolloide Körper in statu nascendi echt gelöst sein kann (Phot. Rundsch. **52.** 107). — Belichtete Jodsilberplatten (Daguerreotypien) lassen sich nach A. Kalähne und W. Federlin auch mit Cadmiumdämpfen entwickeln (Ber. d. Deutsch. physik. Ges. **16.** 931; Kolloid-Zeitschr. **19.** 315; Phot. Ind. **1915.** 250). — Der von J. M. Eder für die Verarbeitung nasser Kollodiumplatten angegebene Metolsilberverstärker wurde von Lüppo-Cramer auf seine Brauchbarkeit für Bromsilbergelatine geprüft und umgearbeitet. Die angegebene Lösung ist für die physikalische Entwicklung kornloser Bromsilberschichten besonders geeignet (Phot. Ind. **1915.** 660). — Die blaue Farbe der mit Metolsilber physikalisch hervorgerufenen Diapositive ist nach Lüppo-Cramer auf die blaugefärbten, in saurer Lösung entstehenden Oxydationsprodukte des Metols zurückzuführen und deshalb wenig haltbar (Phot. Ind. **1915.** 473). — Den von den Gebr. Lumière empfohlenen physikalischen Entwickler mit Quecksilbersalzen hat H. Leffmann in neueren Arbeiten wieder aufgenommen und empfiehlt an Stelle des Quecksilberbromids das -chlorid. Zu dieser Methode wird weiter angegeben, daß stärkere Fixiernatronlösungen als $2^0/_0$ige das latente Bild angreifen und eine übermäßig lange Belichtungsdauer voraussetzen (Phot. Ind. **1915.** 769). — Vorschriften für die physikalische Entwicklung von Auskopierpapieren, Diapositiven und Platten finden sich Phot. Chron. **1916.** 353.

4. Farbige Entwicklung.

R. E. Liesegang studierte die Polychromie des Silbers durch vergleichende Versuche zwischen der farbigen Entwicklung des Chlorsilbers

und der Reduktion von Silbernitratgelatine. In beiden Fällen ist die Teilchengröße des Silbers maßgehend. Im letzteren Falle handelt es sich um eine ausgesprochene physikalische Reaktion eines Silbersols, in dem Silbermolekülkomplexe agglutinieren, während im ersteren Falle das zur Vergrößerung der Teilchen beitragende Silber erst gelöst werden muß (Zeitschr. wiss. Photogr. **14**. 343; Kolloid-Zeitschr. **17**. 29). — Durch Behandeln der mittels der Monoalkyläther des 1,4-Dioxynaphthalins entstandenen schwarzen Bilder mit Oxydationsmitteln in Form photographischer Abschwächer werden blaue Töne erhalten (Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 57[b]. 284423; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 380). — Wie Indoxyl und Thioindoxyl, so gehört nach den Versuchen B. Homolkas[1] auch das 4-Oxyisokarbostyril jener besonderen Entwicklerklasse an, die aus einem Gemenge von metallischem Silber und indigoidem Farbstoff bestehende Bilder liefert (Eders Jahrb. **28**. 22). — Die Bilder zeigen, mit Natriumthiosulfat fixiert, Sepiafarbe. Durch Behandeln mit photographischem Abschwächer geht der Ton in Rötel über (Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 57[b]. 283085: Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 256; Phot. Rundsch. **1915**. 134; Wien. Mitt. **1915**. 407; Phot. Ind. **1915**. 308). — Nach dem franz. Pat. 454792 der Neuen Photographischen Gesellschaft, Berlin-Steglitz, werden verschiedenartige Tonungen dadurch erhalten, daß die Schichten photographischer Silberbilder in leicht reduzierbare Silberverbindungen umgewandelt und mit einem Entwickler behandelt werden, dessen Oxydationsprodukt gefärbt ist und während seiner Bildung am Silber fixiert wird (Phot. Ind. **1913**. 1600; Eders Jahrb. **28**. 348). — Nach J. Milbauer hat die Temperatur des Hydrochinonentwicklers auf den Farbton einer Kopie auf Chlorbromsilbergelatine einen großen Einfluß. Steigerung der Temperatur veranlaßt die Bildung brauner, Verminderung die Bildung grüner Töne. Rein gelbe Bilder entstehen bei niedriger Temperatur und großer Verdünnung. Die Entwicklungsdauer ist den Änderungen der Temperatur entsprechend anzupassen. Die angegebenen Tabellen veranschaulichen die Resultate im einzelnen (Phot. Rundsch. **52**. 137). — Entwicklervorschriften für farbige Entwicklung von Gaslichtpapieren wurden in Phot. Journ. of Amerika gegeben. Hierbei ist bei konstanter Zusammensetzung des Entwicklers die Belichtungszeit die einzig Veränderliche (Phot. Ind. **1915**. 615). — Ein Hydrochinon-Ätznatron-Ammoniumkarbonatentwickler für braune bis rote Töne wurde Phot. Wochenbl. **41**. 12 angegeben, ferner ein bromkalihaltiger Amidolentwickler für blauschwarze Töne in Camera Craft **1914**. 511; Phot. Wochenbl. **41**. 93; Wien. Mitt. **21**. 32. — Sepiatonungen auf Bromsilberpapier durch Wiederentwicklung nach vorhergegangener Bleichung beschrieb W. Piper (Brit. Journ. of Photogr. **1916**. 357; Phot. Ind. **1916**. 533).

(Fortsetzung folgt.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1918. Heft 9 u. 10.

Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate.

Von

Konr. Schaefer.

(Experimentell bearbeitet mit Abdul Hafiz.)

Mit 15 Tafeln.

I. Einleitung.

Eine frühere Untersuchung über die Absorptionsspektren der Nitrate[1]) war veranlaßt worden durch Arbeiten von W. N. Hartley[2]), welcher die Spektren der Nitrate von Lithium, Natrium, Kalium, Silber, Kupfer, Wismut u. a. gemessen und aus Abweichungen der Absorptionskurven den Schluß gezogen hat, daß die Ionen nicht unabhängig voneinander sind, sondern daß zwischen ihnen ein „Spannungszustand" besteht, durch welchen die Bewegungen des einen Teils von denen des anderen beeinflußt werden. Erst durch Zuführung äußerer Energie, wie Licht oder Elektrizität, könne leicht eine Trennung bewirkt werden. Als Ursache für die Verschiebung des ultravioletten Absorptionsbandes der NO_3-Gruppe nimmt Hartley die Belastung durch die Atommasse des Metalls an.

Bei einer experimentellen Nachprüfung konnten die Angaben Hartleys nur teilweise bestätigt werden. So wurde bei den Nitraten der Alkalimetalle, ferner des Bariums und Strontiums völlige optische Identität festgestellt, und da auch die verdünnte Salpetersäure (unterhalb 1 n) dasselbe Spektrum hatte, so war hierdurch der Beweis erbracht, daß schon recht beträchtliche „Belastungsunterschiede" wirkungslos sind.

Dagegen zeigten z. B. Silbernitrat und Tallonitrat eine Verschiebung nach längeren Wellen. Die Vermutung, daß diese Abweichung wenigstens teilweise auf einer Eigenabsorption des Metalls beruhen könnte, welche sich über die Nitratabsorption lagert und so eine Bandverschiebung vortäuscht, ließ sich durch Differenzversuche bestätigen, bei welchen die Spektren folgender hintereinander geschalteter Paare von Lösungen verglichen wurden:

I. $AgNO_3 | KClO_3$. II. $AgClO_3 | KNO_3$. III. $KClO_3 | KNO_3$. IV. $KNO_3 |$ Wasser.

Die Salze wurden bei gleichen Konzentrationen (z. B. 0,05 *n*) in einem Doppelrohr untersucht, welches die Abgrenzung gleicher Schichtdicken aus beiden Lösungen gestattete.

Die Gleichheit der Spektren III und IV ergab die völlige Durchlässigkeit des Kaliumchlorats. Aus den Differenzen der Absorptionskurven für II und III ließ sich der Einfluß der Eigenabsorption des Silbers erkennen. Die annähernde Übereinstimmung von I und II zeigte, daß bei höheren Verdünnungen nur die Überlagerung der Silberabsorption über das Nitratband eine scheinbare Verschiebung der Silbernitratkurve im

Vergleich zur Alkalinitratkurve verursacht. Entsprechende Messungen von Thallonitrat führten in gleicher Weise zu einer Differenzierung der Metall- und Nitratabsorption und widerlegten ebenfalls die Hartleysche Hypothese, welche u. a. auch die irrige Voraussetzung enthält, daß die Ultraviolettabsorption der Nitrate nur von der durch das Metall belasteten NO_3-Gruppe herrührt. Als völlig unzulässig erwies sich ferner der Vergleich mit dem Spektrum des Wismutnitrats, denn eine Untersuchung der Wismutsalze durch den Verf. in Gemeinschaft mit Fr. Hein[3]) hat gezeigt, daß auch Wismutsalze von farblosen Säuren, z. B. Wismutchlorid, sehr stark absorbieren können.

Der Ostwaldsche Nachweis[4]) von der optischen Unabhängigkeit der Ionen konnte sich natürlich nur auf verdünnte Lösungen beziehen. Bei höheren Konzentrationen war mit neuen optischen Effekten zu rechnen, da es von vornherein wahrscheinlich schien, daß in undissoziierten Molekeln die direkte Bindung zwischen Metall und Säurerest die Lichtabsorption beider Komponenten beeinflussen kann.

Immerhin zeigte die auffällige, ja unerwartete optische Konstanz der Alkalinitrate auch bei den höchsten Konzentrationen und in Wasser-Alkoholgemischen, daß dieser Einfluß der Metallbindung optisch wirkungslos bleiben kann, da in diesem Falle offenbar Ionen und undissoziierte Molekeln gleiche Spektren haben.

Inzwischen sind zahlreiche weitere Fälle bekannt geworden, in denen das Spektrum fast unabhängig von der Konzentration der Lösung ist; besonders dann, wenn das abdissoziierende farbige Ion schon in der undissoziierten Molekel als koordinativ gesättigter Komplex (nach A. Werner) vorliegt, hat nach den Messungen von A. Hantzsch[5]) die elektrolytische Dissoziation keinen optischen Einfluß.

Nach dieser neuen Erkenntnis war es nicht mehr angängig, diejenigen Fälle, in denen sich die Spektren von Elektrolyten mit der Verdünnung ändern, durch den Dissoziationsvorgang als solchen zu erklären. Auch zeigte ein Vergleich, daß keine exakte Proportionalität zwischen beiden Vorgängen besteht; vielmehr tritt häufig mit der Verdünnung die optische Konstanz schon dann ein, wenn noch ein erheblicher Anteil des Elektrolyten undissoziiert ist.

Hiernach besteht zwischen optischer Verschiebung und elektrolytischer Dissoziation nur ein indirekter Zusammenhang, und es ist wahrscheinlich, daß der optische Effekt auf chemisch-konstitutive Vorgänge im undissoziierten Anteil des Elektrolyten zurückzuführen ist, durch welche die Dissoziation erst vorbereitet wird.[6]) Der schließlich stattfindende Zerfall in Ionen ist dann als letztes Glied dieser konstitutiven Vorgänge optisch von untergeordneter Bedeutung.

Eine Vorstellung von diesen, die Dissoziation vorbereitenden Reaktionen ermöglicht die Wernersche Auffassung[7]), nach der nur dann ein Ionenzerfall stattfinden kann, wenn eine Bindung in der zweiten Sphäre des Zentralatoms vorliegt. Die vorbereitenden Reaktionen bewirken also eine Verdrängung des betreffenden Atoms (bzw. der Atomgruppe) aus der ersten in die zweite Sphäre. Bei der Auflösung und Verdünnung erfolgt diese Verdrängung durch Molekel des Lösungsmittels,

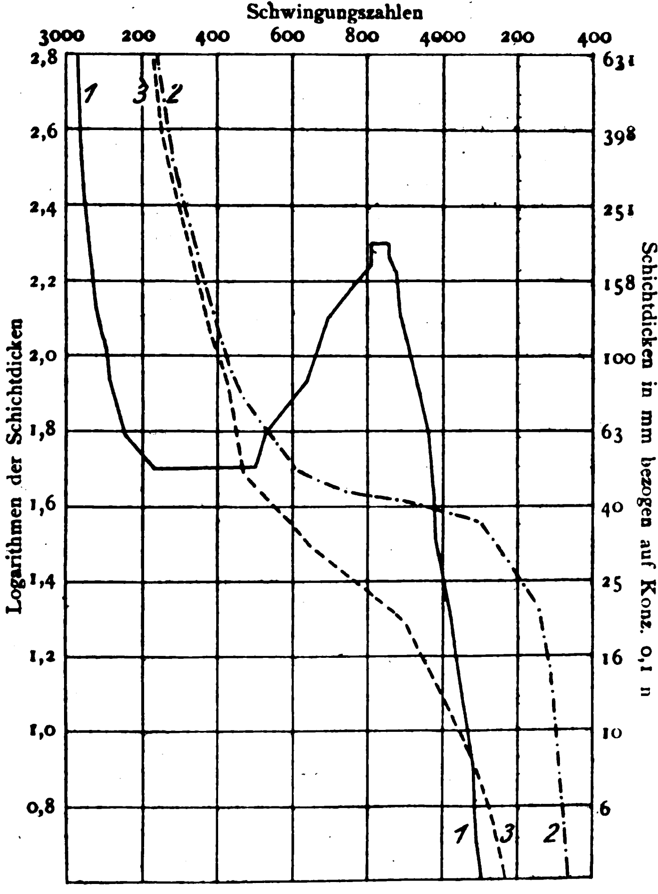
welche ihrerseits in der ersten Sphäre an das Zentralatom gebunden werden, und so kommen für den optischen Effekt in wässerigen Lösungen vorwiegend zwei Momente in Betracht: 1. die Wasseraddition, 2. die Schwächung der direkten Bindung zwischen Metall und Säurerest und Überführung in die indirekte Bindung in der zweiten Sphäre. Ob und in welchem Grade diese Vorgänge optisch bedeutungsvoll sind, hängt nicht nur von der Stärke der hier wirksamen Affinitätskräfte ab, sondern auch von ihrer spezifischen Beeinflussung des lichtabsorbierenden Schwingungsmechanismus.

II. Die Konstitution der Nitrate.

Die optischen Untersuchungen des Verf. über die Alkalinitrate[8]), die verdünnte, konzentrierte und dampfförmige Salpetersäure[9]), ferner die Alkylnitrate[6]) haben zu dem Ergebnis geführt, daß hauptsächlich zwei Formen der NO_3-Gruppe zu unterscheiden sind (Tafel 1):

1. Eine selektiv absorbierende Form (S-Form) in den Alkalinitraten und den meisten Metallnitraten, ferner in der verdünnten Salpetersäure (unterhalb 1 n) und daher auch in den Nitrationen.

2. Eine endabsorbierende Form (E-Form) in den Alkylnitraten und der annähernd absoluten (98,6 %) Salpetersäure.



1 ——— 0,1 n Salpetersäure identisch mit Kaliumnitrat (S-Form)
2 —·—· 23,7 n (98,6 %) Salpetersäure bezogen auf Konz. 0,1 n } E-Form
3 — — — Äthylnitrat (homogen und in Lösung)

Tafel 1.

Die S-Form ist bei den Alkalinitraten nicht an den Lösungszustand gebunden; sie konnte auch an dünnen keilförmigen Schliffen des Kaliumnitrats, ferner, wie noch gezeigt wird, an geschmolzenem Kaliumnitrat nachgewiesen werden.

Die E-Form ist in den Alkylnitraten festgelegt. In der Salpeter-

säure sind vorwiegend Gleichgewichte beider Formen anzunehmen, deren Lage durch den Hydratationszustand bedingt ist. In nichtwässerigen Medien, z. B. Äther, ist das Gleichgewicht erheblich zugunsten der E-Form verschoben. In gleicher Weise wirkt ein Zusatz von Schwefelsäure[10]), welcher die aktive Masse des Wassers vermindert.

Im Anschluß an eine spätere optische Untersuchung der Carboxylgruppe, bei welcher ebenfalls zwei Formen gefunden wurden, hat A. Hantzsch[11]) den Nitraten mit ionogener Bindung, in denen also die NO_3-Gruppe die S-Form hat, die Formel $\left[\begin{matrix}O\\ONO\end{matrix}\right]R$ oder vereinfacht: $\left.\begin{matrix}O\\NO\\O\end{matrix}\right\}R$ gegeben, dagegen für die organischen Nitrate und die konzentrierte Salpetersäure die alte Konstitutionsformel O_2NOR beibehalten.

Diese Formeln stellen einen einfachen Ausdruck für die konstitutiven Verschiedenheiten der NO_3-Gruppe dar, welche ich früher im Sinne der von I. Stark[12]) entwickelten Elektronenauffassung der chemischen Affinität auf eine Änderung des Lockerungskoeffizienten der gelockerten Valenzelektronen der NO_3-Gruppe zurückgeführt habe. Es möge auch daran erinnert werden, daß schon Brühl[13]) auf Grund seiner refraktometrischen Messungen die alte Strukturformel der Salpetersäure für unzulänglich erklärt und einen Ausweg in der Aufstellung von dynamischen Formeln gesucht hat, welche ein Kreisen des Wasserstoffatoms um die drei Sauerstoffatome zum Ausdruck bringen sollen.

Auch H. Kauffmann[14]) hat die Ansicht vertreten, daß in der Salpetersäure der Wasserstoff seine Valenz gegen alle drei Sauerstoffatome betätige und sieht den Grund für diese „Valenzzersplitterung“ in dem Umstand, daß zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff zwei Doppelbindungen mit verfügbaren Valenzresten bestehen. Dagegen lehnt Kauffmann die Annahme von zwei „Strukturformen“ der NO_3-Gruppe ab[15]) und nimmt vielmehr Zustandsformen dieser Gruppe an, welche durch den Grad der Zersplitterung der Wasserstoff- bzw. Metallvalenz bedingt sind, die sich bei der reinen E-Form fast ausschließlich gegenüber einem Sauerstoffatom betätigt, während sie bei der reinen S-Form den höchsten Grad der Zersplitterung darstellt.

Die Gegensätzlichkeit dieser Anschauungen über die NO_3-Gruppe scheint mir in erster Linie in folgenden Punkten zu bestehen:

Nach A. Hantzsch kommen der Salpetersäure und den Nitraten zwei Konstitutionsformen zu, die auf verschiedene Atomanordnung und -bindung zurückzuführen sind. Die Umwandlung in beide Formen, welche durch charakteristische Spektren ausgezeichnet sind, erfolgt diskontinuierlich, und die vom Verf. für die Salpetersäure in mittleren Konzentrationen nachgewiesene Schar von Absorptionskurven ist auf Gleichgewichtsverschiebungen zwischen diesen Formen zurückzuführen. Die Konfiguration ist das ausschließlich Entscheidende und das optische Verhalten der NO_3-Gruppe ist als Isomerieproblem zu behandeln.

H. Kauffmann hingegen stellt das Affinitätsproblem in den Vordergrund des Interesses. Demnach sind die Valenzverteilung[16]) innerhalb der NO_3-Gruppe sowie die Valenzbetätigung und Valenzzersplitte-

rung des Metalls bzw. des Wasserstoffs bedingend für die optischen und chemischen Eigenschaften. E- und S-Form stellen extreme „Zustände" derselben Gruppe dar; der Übergang erfolgt kontinuierlich und die NO_3-Gruppe kann innerhalb dieser Grenzen unendlich viele Zustände annehmen.

Vielleicht sind die hier dargestellten Betrachtungsweisen tatsächlich weniger gegensätzlich, als es den Anschein hat, denn zweifellos bestehen enge genetische Beziehungen zwischen dem Konfigurations- und dem Affinitätsproblem; dagegen berührt die kausale Begründung dieser Standpunkte die umstrittene Frage nach der Definition des chemischen Individuums.

Vertritt man die besonders von I. Stark entwickelte Anschauung, daß die Bindung der Atome durch „Valenzelektronen" bewirkt wird, und nimmt man an, daß bei der Lichtabsorption die Schwingungen dieser Elektronen eine Rolle spielen, so muß eine enge Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum und den wirkenden Affinitätskräften bestehen, und die spektralen Verschiebungen weisen dann auf Änderungen dieser Affinitätskräfte hin. In diesem Sinne dürfte es vielleicht möglich werden, den „Zustand" einer Molekel durch den Lockerungskoeffizienten der Valenzelektronen auszudrücken und zu messen.

Für eine formale Darstellung dieser Verhältnisse — etwa durch Kraftliniensysteme — fehlt leider noch die erforderliche Kenntnis von der Stärke der wirkenden Affinitätskräfte, und deshalb erscheint es vorläufig noch angezeigt, die Mannigfaltigkeit der Zustände tunlichst auf einfache Flächen- und Raumbilder, also auf Konstitutionsformeln zurückzuführen, obwohl deren Ausdrucksvermögen so begrenzt ist.

Andererseits darf nicht verkannt werden, daß einer konsequenten Durchführung des Standpunktes, alle optischen Veränderlichkeiten durch Konstitutionsformeln zu decken, ebenfalls gewisse Schwierigkeiten im Wege stehen. So müssen z. B. sämtliche Absorptionskurven, welche durch Verschiebung eines Gleichgewichts zwischen den Stoffen *A* und *B* entstanden sein sollen, aus den beiden Spektren dieser Stoffe konstruktiv und experimentell abgeleitet werden können. Wenn dies nicht gelingt, ist die Annahme wenigstens eines dritten Stoffes *C* erforderlich[85]), der dann eine neue Formulierung verlangt. In anderen Fällen hat der optische Befund die Aufstellung von Nebenvalenzformeln nötig gemacht, wodurch wieder eine ähnliche Mannigfaltigkeit von Formeln möglich geworden ist, wie bei den Zustandsformeln; denn sobald Bindungen unter Aufgabe eindeutiger Valenzwerte angenommen werden, entstehen Formelbilder, welche implicite das Affinitätsproblem berühren.

Der Versuch, die Absorptionsspektren der anorganischen und organischen Nitrate sowie der Salpetersäure auf die beiden Konstitutionsformen O_2NOR (E-Form) und $NO\left\{\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}\right\}R$ zurückzuführen, gelingt am besten bei den anorganischen Nitraten mit elektropositiven Metallen sowie der verdünnten Salpetersäure (unterhalb 1 n), welche eine identische Absorption geben, also sämtlich die Konstitution $NO\left\{\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}\right\}R$ haben, ferner den

organischen Nitraten, die auch in verschiedenen Lösungsmitteln sehr ähnliche Endabsorption aufweisen und mit O_2NOR formuliert werden können.

Die konzentrierte Salpetersäure hat ebenfalls eine den Estern ähnliche Endabsorption, aber die Kurven fallen nicht zusammen, und zwar ist die Salpetersäure im äußersten Ultraviolett durchlässiger (vgl. Tafel 1). Für diese Abweichung kann auch kaum die Erklärung gegeben werden, daß es nicht möglich ist, eine flüssige absolute Säure herzustellen (es ist nur eine 98,6%ige Säure existenzfähig), da die Tendenz der Kurvenverschiebungen bei hohen Konzentrationen nicht im Sinne dieser Esterkurve liegt.[17]) Man ist vielmehr genötigt, auch der NO_2-Gruppe in der E-Form noch eine gewisse optische Veränderlichkeit zuzuerkennen, die, wenn auch in geringerem Grade, abhängig ist von der chemischen Natur des Wasserstoffs und der Gruppen CH_3, C_2H_5 usw.

Ferner ist es weder durch Konstruktion noch durch Messungen an zwei hintereinandergeschalteten Lösungen möglich, die Kurven der mittleren Konzentrationen der Salpetersäure exakt aus den E- und S-Kurven zu erhalten.[18]) Vergleicht man z. B. die Kurve, welche aus je 50% E- und S-Form besteht, mit der nächstliegenden Salpetersäurekurve, so findet man Abweichungen, welche die wahrscheinlichen methodischen und experimentellen Fehler überschreiten. Diese Differenz besteht, ob man die Kurve für die 98,6%ige Salpetersäure oder aber die Esterkurve den Bestimmungen zu Grunde legt. Man muß also in den Salpetersäuren von mittleren Konzentrationen in einem allerdings geringeren Grade noch ein drittes optisch wirksames Moment, also eine dritte absorbierende Stoffgattung in Betracht ziehen.[36])

Bei den Nitraten mit Metallen geringer Elektroaffinität, z. B. bei Kupfer-, Silber-, Thallo- und Mercuronitrat, findet man, daß mit höheren Konzentrationen ein neuer Absorptionstypus entsteht, der nicht mehr unmittelbar auf die E- oder S-Form bezogen werden kann. Ein neuer bathochromer Effekt macht sich durch starke Verschiebung der Absorptionsgrenzen nach längeren Wellen sowie durch Abschwächung des Bandes geltend. Vielleicht spielt hier — wenigstens beim Silber- und Mercuronitrat — neben der spezifischen Sauerstoffbindung dieser Metalle noch ihre ausgeprägte Atomaffinität zum Stickstoff eine wichtige Rolle.

III. Die Absorptionsspektren der Nitrate.

Eine Untersuchung sämtlicher Nitrate in möglichst weitem Konzentrationsbereich führte zu folgenden Ergebnissen:

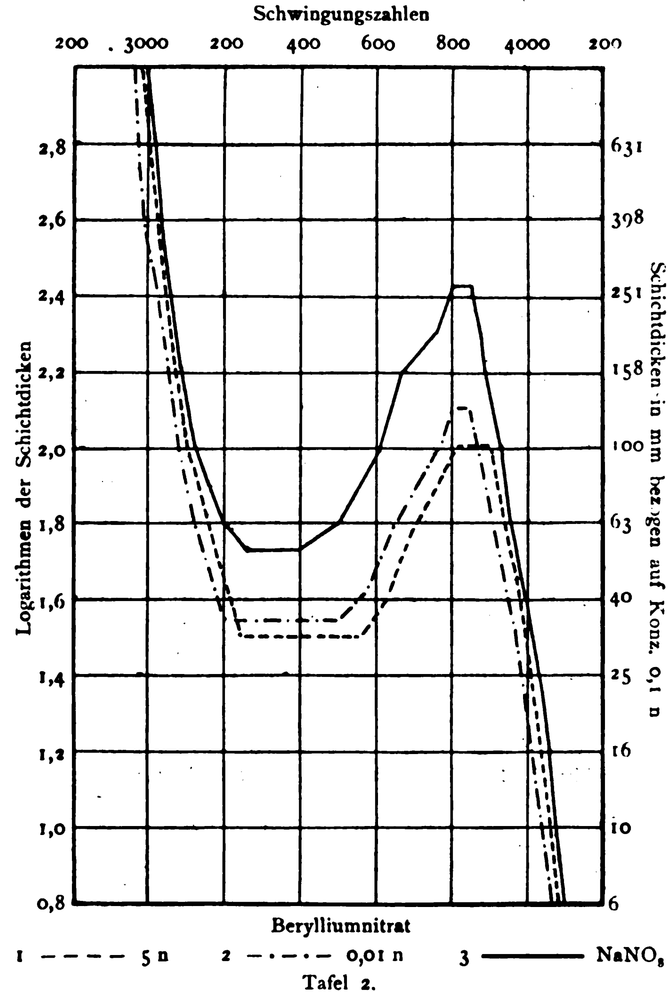
In den Alkalinitraten liegt die S-Form ausschließlich vor. Das Atomgewicht des Metalls, dem Hartley eine so große Bedeutung zuschrieb, erwies sich hier als gänzlich unwesentlich, denn es wurde für wässerige Lösungen der Nitrate von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium auch bei den höchsten Konzentrationen völlige Identität der Spektren festgestellt.

Den Nitraten von Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium kommt ebenfalls der ausgesprochene S-Typus zu. Immerhin gilt hier das Beersche Gesetz nicht mehr exakt. Die stärksten Ab-

weichungen zeigt das Berylliumnitrat, bei welchem das Band überdies tiefer liegt (Tafel 2); die starke Hydrolyse dieses Salzes kompliziert außerdem die Erscheinungen. Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz kommen in der Weise zum Ausdruck, daß die konzentrierteren Lösungen etwas durchlässiger werden. Die Kurven des Magnesiumnitrats werden in dem gleichen Sinne, aber in geringerem Maße verschoben; auch in alkoholischen Lösungen sind die Abweichungen gering, obwohl hier schon eine schwache Verschiebung nach der E-Form unverkennbar ist. Die wässerigen Lösungen des Calciumnitrats sind fast konstant. Dagegen ist das Absorptionsband von sorgfältig entwässertem Calciumnitrat in absolutem Alkohol nicht unwesentlich nach Ultraviolett verschoben, so daß hier schon ein meßbares Gleichgewicht zwischen

$O_2NO\frac{Ca}{2}$ und $\left[\begin{matrix}O\\ONO\end{matrix}\right]\frac{Ca}{2}$

vorzuliegen scheint. Strontiumnitrat und Bariumnitrat absorbieren wie die Alkalinitrate; allerdings ist ihre begrenzte Löslichkeit in Betracht zu ziehen.

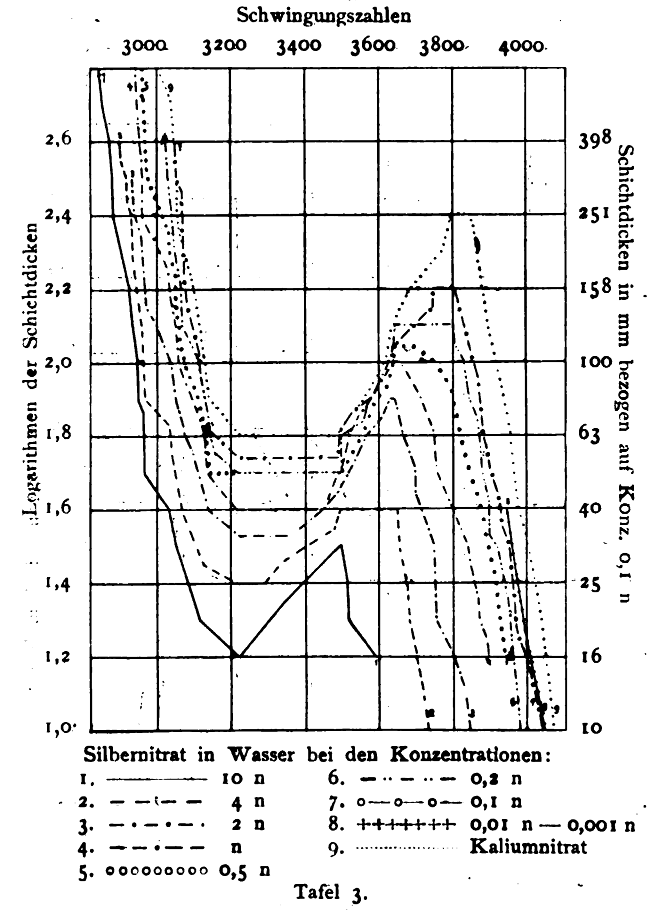


Tafel 2.

Für die Lösungen von Zinknitrat und Cadmiumnitrat gilt das Beersche Gesetz bis zu hohen Konzentrationen. In 5*n* Cadmiumnitratlösungen konnten kleine Abweichungen festgestellt werden, welche wahrscheinlich nicht durch eine Eigenabsorption des Metalls bedingt sind. Es wurden nämlich zum Vergleich konzentrierte Lösungen von Cadmiumsulfat (5)n, Cadmiumchlorat (8 n) und Cadmiumchlorid (8n) untersucht und bei einer Schichtdicke von 150 mm bis zur Schwingungszahl 4010 durchlässig gefunden.

In verdünnten Lösungen von Silbernitrat (Tafel 3) ist die S-Form der Nitrationen nachweisbar. Eine geringe Verschiebung wird durch die

übergelagerte allgemeine Absorption des Silberions vorgetäuscht, dagegen findet mit steigender Konzentration eine starke Verschiebung des Absorptionsgebietes nach längeren Wellen und eine Verstärkung der Absorption statt. Diese Unterschiede stehen vielleicht noch im Zusammenhang mit einer Ag-N-Affinität, deren Wirkung sowohl die Absorption der NO_3-Gruppe wie des Silbers verstärken kann.



Silbernitrat in Wasser bei den Konzentrationen:
1. ———— 10 n
2. — —·— — 4 n
3. —·—·—· 2 n
4. ——·—— n
5. ooooooooo 0,5 n
6. —··—··— 0,2 n
7. o—o—o— 0,1 n
8. +++++++ 0,01 n — 0,001 n
9. ············ Kaliumnitrat

Tafel 3.

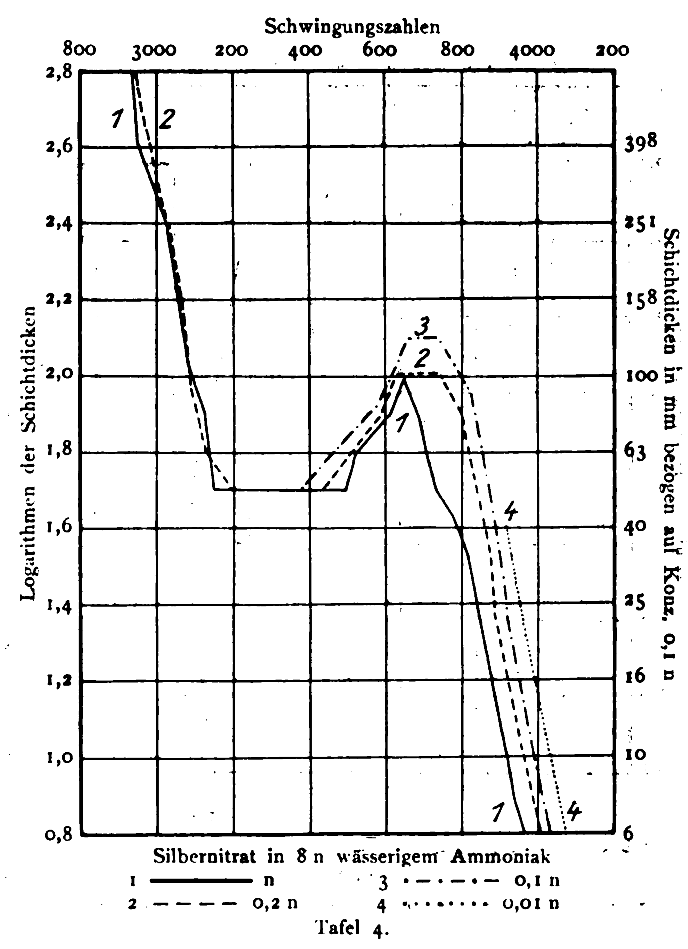
Um eine Vorstellung von den Veränderungen zu gewinnen, welche die Silberabsorption in Salzen erfahren kann, wurden verschiedene Silbersalze mit durchlässigen Anionen untersucht. Das Ergebnis dieser Messungen läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß alle Silbersalze ultraviolette Endabsorption haben, die bei den normalen Salzen (Sulfat und Chlorat) in einer 0,1 *n*-Lösung bei einer Schichtdicke von 100 mm etwa mit der Schwingungszahl 4000 beginnt. Das Acetat und Fluorid absorbieren stärker, doch überschreitet die Absorption einer 4 n-Silberfluoridlösung nicht die Schwingungszahl 3600. Auch die Komplexbildung des Silbers mit durchlässigen Gruppen wirkt bathochrom; so absorbieren die Komplexe $[Ag(NH_3)_x]$ und $[Ag(CN)_x]$ ziemlich stark, aber alle diese Absorptionseffekte sind in dem für das Silbernitrat besonders charakteristischen Spektralgebiet sehr schwach und können im wesentlichen nur eine Verschiebung des Endastes der Kurve bewirken. Daher ist zu schließen, daß bei den starken spektralen Verschiebungen konzentrierter Silbernitratlösungen die NO_3-Gruppe in erster Linie beteiligt ist und demgemäß eine konstitutive Änderung erfahren haben muß.

Es war nun von Interesse zu beobachten, welches Spektrum entsteht, wenn die Wirkung der Nebenvalenzen des Silbers auf die NO_3-Gruppe durch Absättigung mit Ammoniakmolekeln aufgehoben oder wenigstens abgeschwächt wird. Leider sind diesen Bestimmungen wegen der geringen Löslichkeit des Silbernitratammoniakats verhältnismäßig enge Grenzen

gesetzt, doch zeigt ein Vergleich der Kurven (Tafel 4), daß die Abweichungen vom Beerschen Gesetz weit geringer sind als beim Silbernitrat selbst. Natürlich darf dieser Vergleich nur auf das Band bezogen werden, da die Endabsorption für das Silberammoniakation stärker ist als für das Silberion.

Das Silbernitrat gehört zu den Salzen, welche leicht den Anschein erwecken, als ob bei ihnen der Dissoziationsvorgang unmittelbar optisch wirksam sei. Deshalb mögen die in ähnlichen Fällen in Betracht kommenden Reaktionen und deren Einfluß auf die Spektren an diesem Beispiel erörtert werden.

Nachdem durch die Auflösung der Molekelverband des festen Silbernitrats aufgehoben worden ist (1), wird durch weitere Anlagerung von Wasser (2) an das Silbernitrat und wahrscheinlich auch an die NO_3-Gruppe die Ag-O-(und möglicherweise auch die Ag-N)-Affinität soweit geschwächt (3), daß eine Verdrängung des Silbers in eine weitere Sphäre des N-Zentralatoms, d. h. in die ionogene Bindung, stattfindet (4); dann sind die Voraussetzungen für einen elektrolytischen Zerfall (5) gegeben.[37])

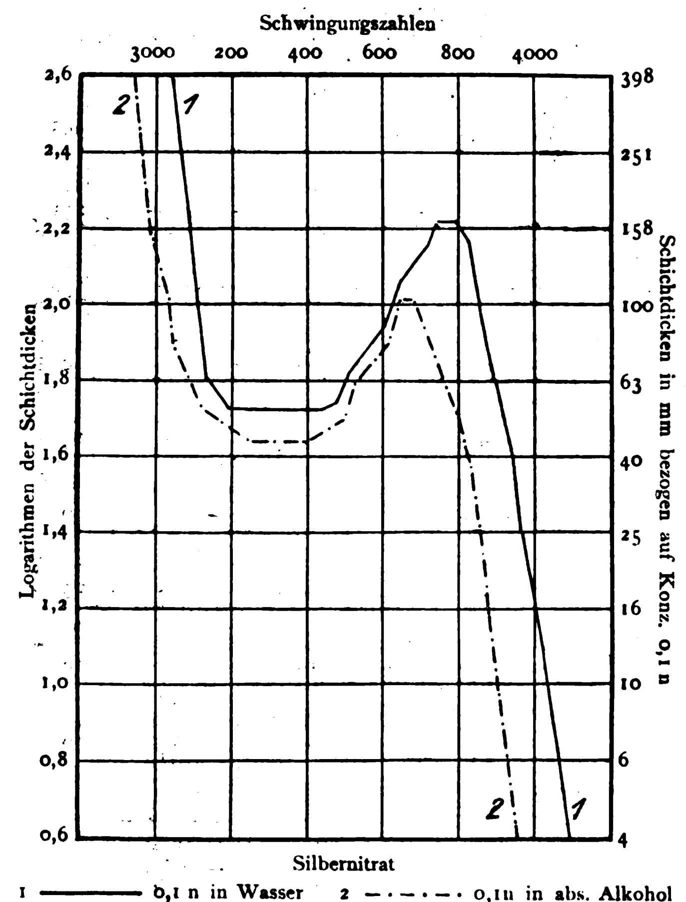


Tafel 4.

Dem Vorgang 1 scheint in dem hier betrachteten Spektralgebie keine besondere optische Bedeutung zuzukommen, wenigstens nicht für jenen charakteristischen Schwingungszustand der NO_3-Gruppe, welche, die selektive Absorption hervorruft. Dies ist zwar für das Silbernitrat nicht experimentell nachgewiesen worden, kann aber doch indirekt aus der Ähnlichkeit der Spektren des festen und gelösten Kaliumnitrats geschlossen werden. Auch die in Lösung optisch so konstanten Salze mit koordinativ gesättigten Komplexen, z. B. $Na_2[PtCl_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, auch $CuSO_4 \cdot 5$ aq haben nach A. Hantzsch in festem Zustand dasselbe Absorptionsspektrum wie in Lösung, wenigstens im sichtbaren Gebiete.

Der Vorgang (2) kann optisch wirksam sein; seine Bedeutung hängt davon ab, wie er das Kraftfeld, in dem die lichtabsorbierenden Schwingungen stattfinden, beeinflußt.

Den Vorgängen (3) und damit (4) dürfte der größte Anteil an dem optischen Effekt zukommen, während die Dissoziation (5) ein Vorgang ist, welcher die bestehenden Komplexe nur noch unwesentlich konstitutiv ändert und daher optisch annähernd wirkungslos bleibt.



Tafel 5.

Formuliert man diese Vorgänge (ohne Bezeichnung des an- und eingelagerten Wassers), so sind drei Glieder von Bedeutung:

$$\text{(I)}\ \left[O_2\,NOAg\right]$$

$$\text{(II)}\ \left[\begin{matrix}O\\ONO\end{matrix}\right]Ag$$

$$\text{(III)}\ \left[\begin{matrix}O\\ONO\end{matrix}\right]' + Ag^{\cdot}$$

Die optische Verschiebung und der Dissoziationsgrad werden nun einen um so engeren Zusammenhang darstellen, je unbeständiger das Glied II gegenüber den dissoziierenden Einflüssen des Lösungsmittels ist, je kleiner also seine Konzentration in dem Gleichgewichtssystem ist. Erst dann, wenn dieser Grenzfall vorliegt, und wenn außerdem die unter (2) erwähnte Wasseranlagerung optisch unwirksam bleibt, kann eine strenge Proportionalität von spektraler Änderung und Dissoziationsgrad erwartet werden.

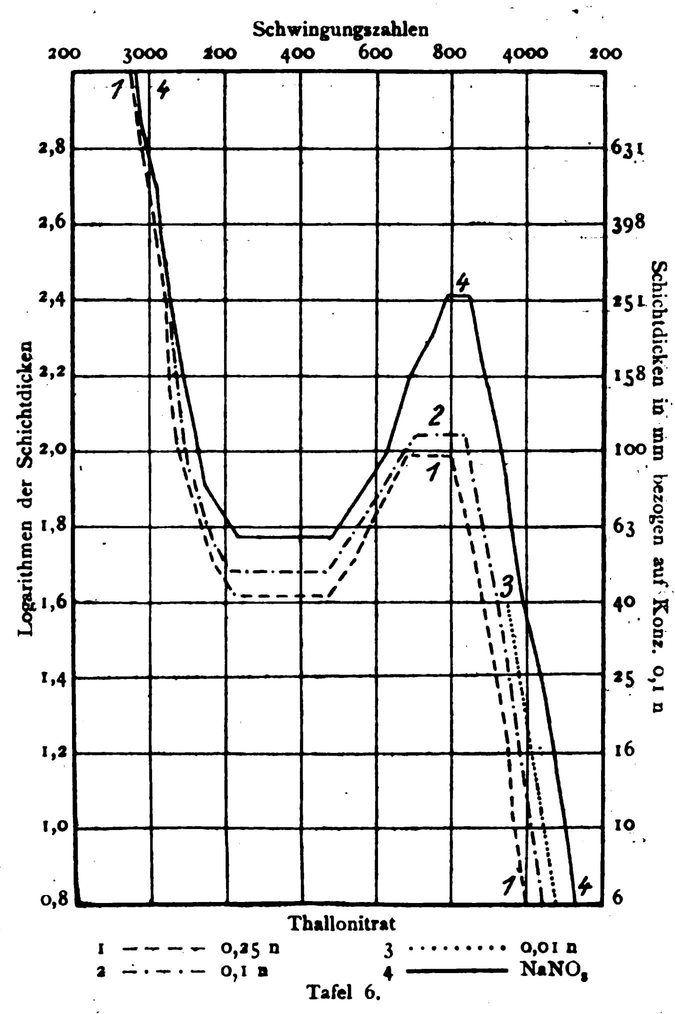
Ähnliche Gesichtspunkte kommen in Frage, wenn das Kation farbig und das Anion farblos ist bzw. wenn beide farbig sind.

Eine analoge optische Verschiebung, wie sie mit zunehmender Konzentration eintritt, wird auch durch Auflösung in Alkohol bewirkt (Tafel 5).

Die optischen Eigenschaften des Thallonitrats (Tafel 6) zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit der Konstitution dieses Salzes mit dem Silbernitrat. Zwar konnte das Beersche Gesetz wegen der geringen Löslich keit nur bis zur Konzentration 0,25 *n* geprüft werden, doch genügte da

untersuchte Intervall, um die stark bathochrome Wirkung des Thalliums auf die NO_3-Gruppe zu zeigen.

Daß **Kupfernitrat** dem **Beerschen** Gesetz nicht folgt, ist für das Ultraviolett von mir schon früher[19]) nachgewiesen worden, nachdem die Messungen von **Ewan, Magnanini** und **Müller** zu ähnlichen Ergebnissen für das sichtbare Spektrum geführt hatten. Beim Kupfernitrat liegen die Verhältnisse weniger durchsichtig als beim Silbernitrat, da in dem fraglichen Spektralgebiet schon das Kupfer selbst absorbiert; überdies ist von A. **Byk**[20]) gezeigt worden, daß die Ultraviolettabsorption verschiedener Kupfersalze mit farblosen Anionen bei unvollständiger Dissoziation erhebliche Unterschiede zeigt.

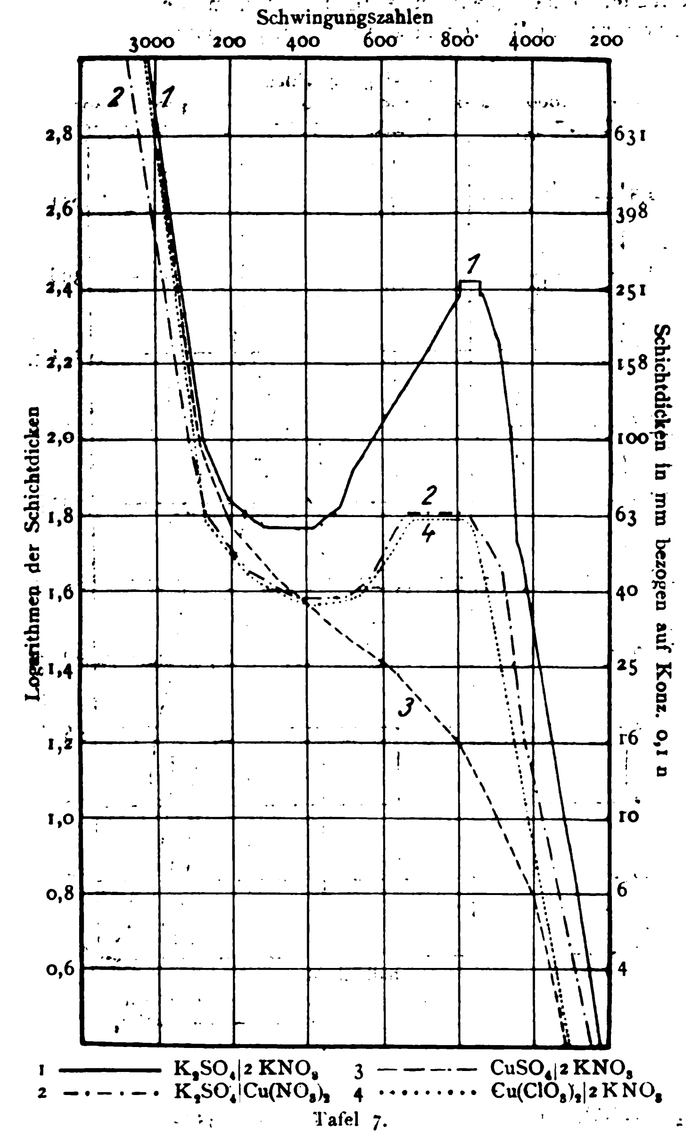


Tafel 6.

Um den optischen Einfluß des undissoziierten Anteils in Kupfernitratlösungen anschaulich zu machen, wurden einige vergleichende Messungen mit Hilfe der oben erwähnten Differenzmethode[21]) ausgeführt (Tafel 7).

Zuerst wurden die Paare $Cu(NO_3)_2 | K_2SO_4$ und $CuSO_4 | 2 KNO_3$ verglichen, in der Annahme, daß Kupfersulfat, welches nach älteren Messungen (allerdings nur im sichtbaren Spektralbereich) bei allen Konzentrationen optisch konstant sein soll, nur die Absorption des Kupferions darstellen würde. Die Bestimmung bei der Konzentration 0,05 n zeigte jedoch, daß die Kombination $CuSO_4 | 2 KNO_3$ oberhalb der Schwingungszahl 3200 stärker absorbiert als die Kombination $Cu(NO_3)_2 | K_2SO_4$. Demnach war es ausgeschlossen, daß eine 0,05 n Kupfersulfatlösung die Absorptionseigenschaften des Kupferions besitzt; es mußte vielmehr gefolgert werden, daß in dieser Lösung noch ein verhältnismäßig großer Betrag undissoziierter Molekel vorhanden ist, in denen die Kupferabsorption durch den Sulfatrest verstärkt wird.

Eine nachträgliche Prüfung des Beerschen Gesetzes für Kupfersulfat[38]) (Tafel 8) ergab in der Tat nicht unerhebliche Abweichungen im Ultraviolett in bemerkenswertem Gegensatz zu der anscheinend vollkommenen optischen Konstanz dieses Salzes im sichtbaren Spektrum. Erwähnt sei ferner, daß ein Zusatz von Schwefelsäure zu einer Kupfersulfatlösung einen bedeutenden bathochromen Effekt hervorruft. So wurde die Kurve des Kupfersulfats um etwa 200 Schwingungszahlen verschoben, wenn die Lösung in einer 10 n Schwefelsäure erfolgte (die Messung von n $CuSO_4$ erfolgte in übersättigter Lösung).



Tafel 7.

Daß der Sulfatrest in undissoziierten Molekeln eine deutliche bathochrome Wirkung auf die Metallabsorption ausüben kann, wurde auch vom Verf. in Gemeinschaft mit Fr. Hein[22]) für das Wismutsulfat nachgewiesen. Die größte Durchlässigkeit von allen Wismutsalzen zeigte das Wismutperchlorat, und die folgenden Differenzmessungen mit den Lösungspaaren $Cu(NO_3)_2$ | 2 $KClO_3$ und $Cu(ClO_3)_2$ | 2 KNO_3 bewiesen für das Kupferchlorat, daß die Bindung ClO_3—Cu einen geringeren optischen Einfluß ausübt (Tafel 7). Daher absorbiert das Kupferchlorat im Ultraviolett schwächer als das Kupfersulfat. Immerhin gilt auch hier für das Kupferchlorat das Beersche Gesetz nicht (Tafel 8). Der Chloratrest wirkt noch deutlich bathochrom und ist daher ebenfalls nicht als indifferent anzusehen.

Eine Prüfung der Frage, ob und in welcher Weise die Absorption

eines Metalls durch den Säurerest beeinflußt wird, läßt sich auch häufig in folgender Weise durchführen:

Vergleicht man (bei entsprechenden Konzentrationen und Schichtdicken) das Spektrum, welches durch Lichtabsorption in zwei hintereinander geschalteten Lösungen der Salze

$Me^{*}X \mid Me'X'$ (Spektrum I)

entsteht (wo z. B. Me^{*} farbig, Me' durchlässig, X bzw. X' durchlässig oder optisch konstant angenommen werden) mit dem Spektrum der gemischten Lösungen dieser Salze, so wird man, da in der Mischung das Gleichgewicht

$Me^{*}X + Me'X' \rightleftarrows Me^{*}X' + Me'X$ (Spektrum II)

vorliegt, Abweichungen erhalten müssen, wenn die Bindungen $Me^{*}—X$ und $Me^{*}—X'$ optisch ungleichwertig sind.

Zieht man zum Vergleiche noch die Kombination

$Me^{*}X' \mid Me'X$ (Spektrum III)

heran, so läßt sich unter gewissen Voraussetzungen die Lage des Gleichgewichts in der Mischung (II) ableiten.

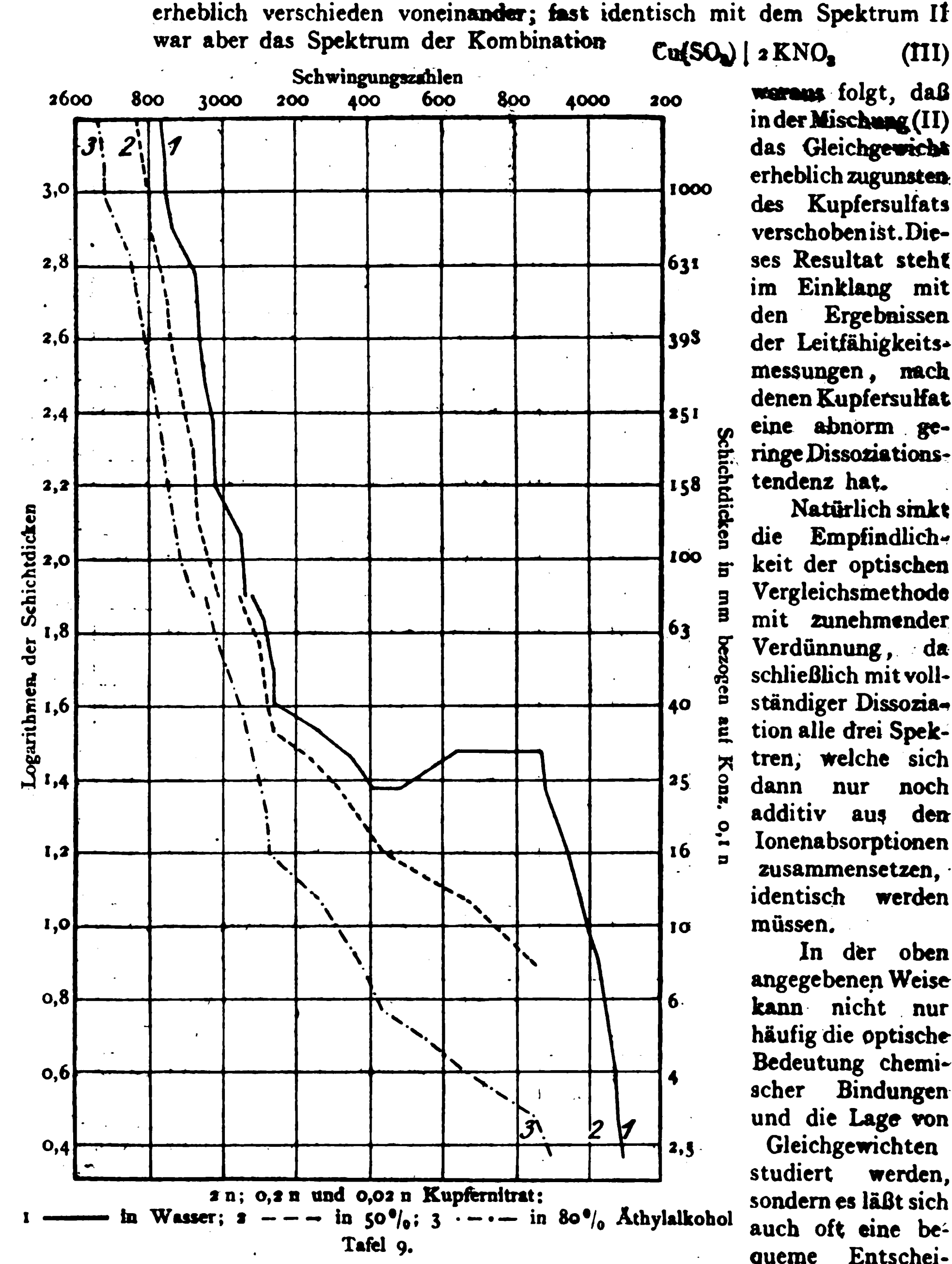
1, 2, 3 ——— Kupfersulfat in Wasser (Konz.: n; 0,1 n; 0,01 n)
4, 5, 6 — — — Kupfersulfat in 10 n H_2SO_4 (Konz.: n; 0,1 n; 0,01 n)
7, 8, 9 ········ Kupferchlorid in Wasser (Konz.: n; 0,1 n; 0,01 n)

Tafel 8.

So waren die Spektren $Cu(NO_3)_2 \mid K_2SO_4$ (I)

und $Cu(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightleftarrows CuSO_4 + 2\,KNO_3$ (II)

erheblich verschieden voneinander; fast identisch mit dem Spektrum II war aber das Spektrum der Kombination $Cu(SO_4) | 2 KNO_3$ (III)



2 n; 0,2 n und 0,02 n Kupfernitrat:
1 ——— in Wasser; 2 - - - in 50%; 3 -·-·- in 80% Äthylalkohol
Tafel 9.

woraus folgt, daß in der Mischung (II) das Gleichgewicht erheblich zugunsten des Kupfersulfats verschoben ist. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen, nach denen Kupfersulfat eine abnorm geringe Dissoziationstendenz hat.

Natürlich sinkt die Empfindlichkeit der optischen Vergleichsmethode mit zunehmender Verdünnung, da schließlich mit vollständiger Dissoziation alle drei Spektren, welche sich dann nur noch additiv aus den Ionenabsorptionen zusammensetzen, identisch werden müssen.

In der oben angegebenen Weise kann nicht nur häufig die optische Bedeutung chemischer Bindungen und die Lage von Gleichgewichten studiert werden, sondern es läßt sich auch oft eine bequeme Entscheidung darüber herbeiführen, ob Stoffe überhaupt miteinander reagieren. Besonders dann, wenn die möglichen Reaktionsprodukte nicht isolierbar.

sind, kann die optische Methode bei der Bearbeitung chemischer Probleme wichtige Dienste leisten.

Erwähnt sei noch, daß die Spektren

$$Cu(NO_3)_2 \mid 2\,KClO_4$$

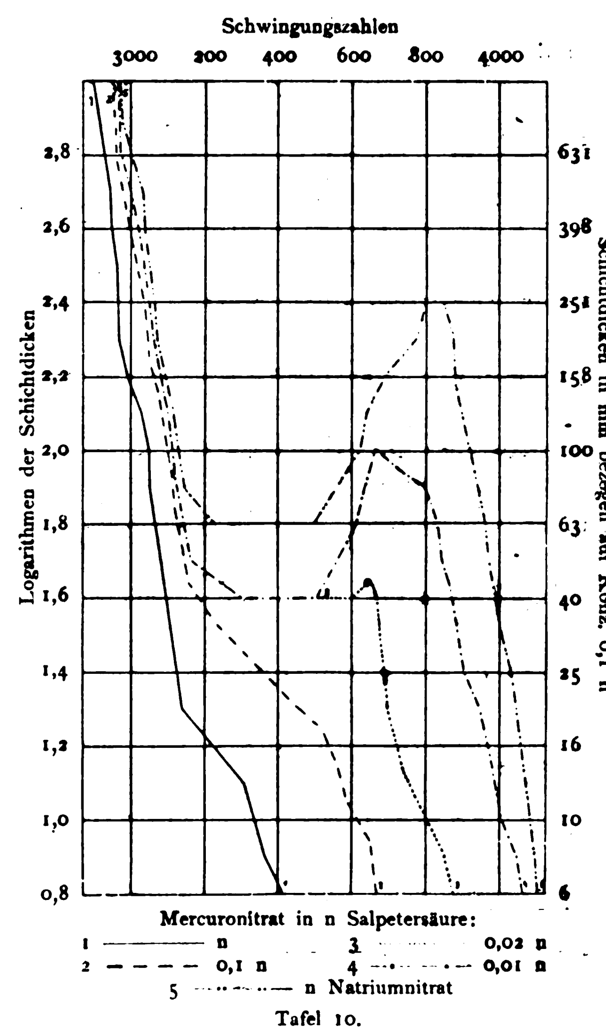
und

$$Cu(NO_3)_2 + 2\,KClO_4 \rightleftharpoons Cu(ClO_4)_2 + 2\,KNO_3$$

ebenfalls annähernd gleich waren, daß also das nicht isolierte Kupferperchlorat in seinem optischen Verhalten dem Kupferchlorat entspricht.

Messungen an Kupfernitrat bei verschiedenen Temperaturen[23]) zeigten, daß für die spektralen Verschiebungen bei höheren Konzentrationen nicht der Dissoziationsgrad selbst, sondern die Konstitution des Kupfernitratkomplexes in Abhängigkeit von seinem Wassergehalt von Bedeutung ist. Wenn nur der Dissoziationsgrad in Betracht käme, so wäre mit steigender Temperatur eine geringe Verschiebung nach Kurven verdünnterer Lösungen zu erwarten. Es ist aber im Gegenteil eine erhebliche bathochrome Wirkung zu beobachten, welche wahrscheinlich auf Abspaltung von Wasser aus dem Komplex zurückzuführen ist, wodurch dann die Affinitätskräfte zwischen Cu und NO_3 wieder eine Verstärkung erfahren.

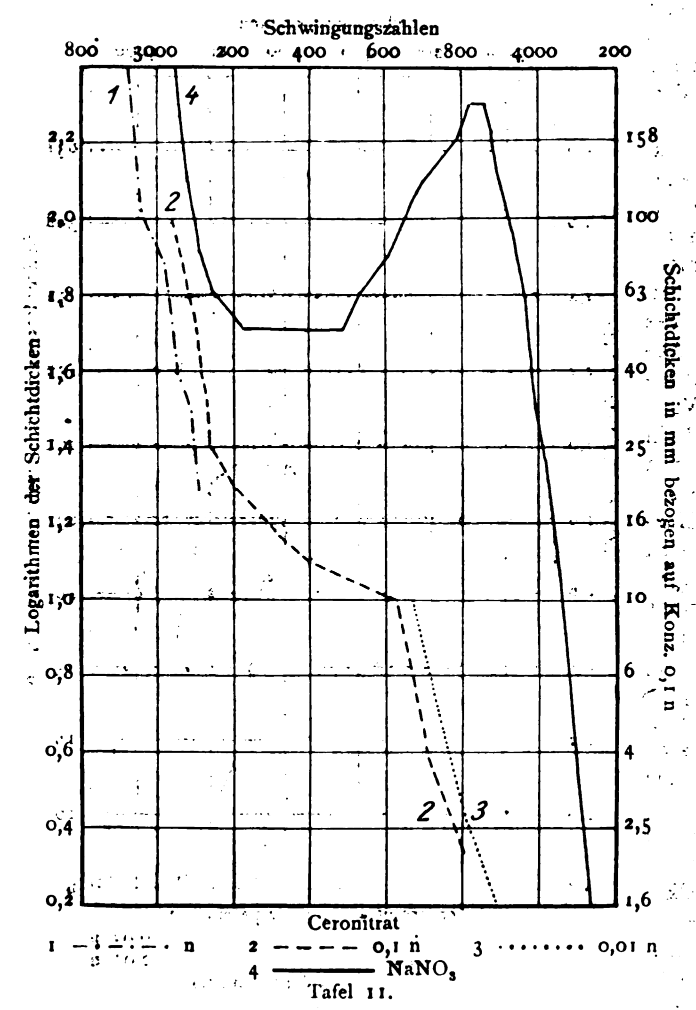
Zu denselben Ergebnissen führte eine Untersuchung des Kupfernitrats in Wasser-Alkoholgemischen. Mit höherem Alkoholgehalt des Lösungsmittels tritt eine analoge Farbvertiefung ein wie bei Temperatursteigerung (Tafel 9).



Tafel 10.

Wegen der Neigung zur Bildung basischer Salze konnten die Lösungen von Merkuronitrat nur bei einem Überschuß von Salpetersäure untersucht werden (Tafel 10). Da aber die Absorption verdünnter Salpetersäure bis zu n-Lösungen unverändert bleibt (reine S-Form), so deuten die Kurven des Merkuronitrats in n-Salpetersäure auf ähnliche Verhältnisse hin wie beim Silbernitrat. Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz

sind sehr groß; mit wachsender Konzentration verschieben sich die Absorptionsgrenzen nach Rot; außerdem verstärkt sich die Absorption, wie die Vertikalverschiebung der Kurven zeigt. Der bathochrome Einfluß des Quecksilbers auf die NO_3-Gruppe scheint noch größer zu sein als beim Silbernitrat und ist höchstwahrscheinlich auch auf die besonders von H. Ley[24]) nachgewiesene große Atomaffinität des Quecksilbers zum Stickstoff zurückzuführen.

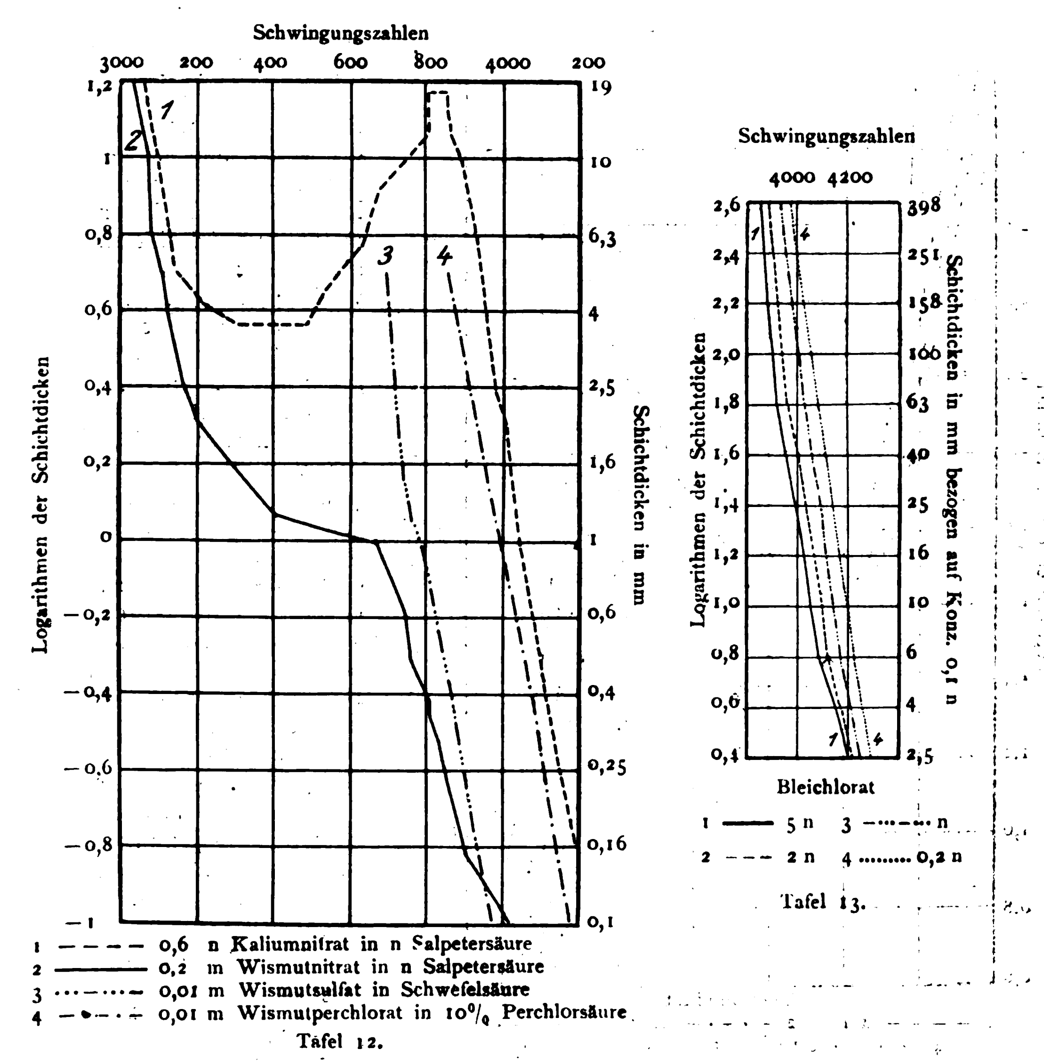


Tafel 11.

Eine Untersuchung des Ceronitrats (Tafel 11) ergab eine starke Eigenabsorption des Cers, welche zu einer völligen Verdeckung der selektiven Absorption führt. Da außerdem die Cerosalze stark hydrolysiert sind, so können keine allgemeinen Schlüsse aus den optischen Eigenschaften dieses Salzes gezogen werden. Es war nur festzustellen, daß Ceronitrat eine allgemeine Absorption ausübt, und daß die Abweichungen vom Beerschen Gesetz beträchtlich sind; mit steigender Konzentration wächst die Absorption. Weitere Versuche müssen noch entscheiden, ob dem Cer auch in Salzen farbloser Säuren eine ähnlich starke Absorption zukommt oder ob auch hier die Atomaffinität eine entscheidende Bedeutung hat, etwa wie bei den Wismutsalzen.

Auch die Messungen der Absorption des Wismutnitrats (Tafel 12) werden durch die starke Hydrolyse dieses Salzes, das sich erst in einer *n*-Salpetersäure klar löst, erschwert. Der Anteil der Eigenabsorption der freien Salpetersäure konnte aber ausgeschaltet werden[25]) durch den Vergleich einer 0,2 molaren Wismutnitratlösung mit einer 0,6 *n*-Kaliumnitratlösung, beide in *n*-Salpetersäure. Diese Kurven weichen so stark voneinander ab, daß sich auch hier die Wismutbindung von stark batho-

chromer Wirkung erweist. Jedenfalls kommt den normalen Wismutsalzen[38]), z. B. Wismutsulfat und -perchlorat, eine sehr viel geringere Absorption zu, als daß der hier nachgewiesene Effekt mit einer Eigenabsorption des Wismuts erklärt werden könnte.



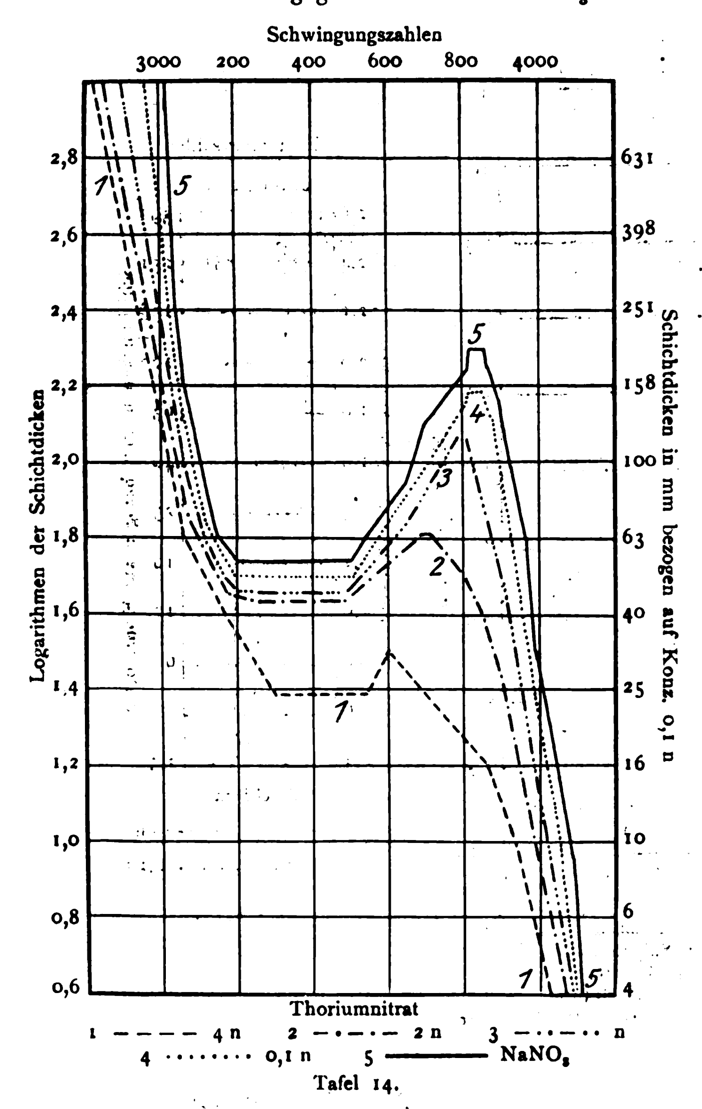
Tafel 12.

Tafel 13.

Bleinitrat zeigt annähernd Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, wenigstens für die selektive Absorption. Die größten Abweichungen finden sich im äußersten Ultraviolett und lassen hier auf eine Eigenabsorption des Bleis schließen. Nachgewiesen wurde diese Absorption durch eine Untersuchung des leichtlöslichen Bleichlorats, welches überdies dem Beerschen Gesetze nicht gehorcht (Tafel 13).

Beim Thoriumnitrat treten ähnliche optische Anomalien wie beim Ceronitrat auf, wenn auch in geringerem Maße (Tafel 14).

Die Nitrate des Mangans, Kobalts und Nickels zeigen eine verhältnismäßig gute Konstanz des NO_3-Bandes in weitem Konzentrationsbereich wie schon frühere Messungen [27]) von mir gezeigt haben. Abweichungen besonders der Endabsorption waren bei den Kobalt- und Mangansalzen festzustellen und konnten durch Differenzmethoden auf die Metallabsorption zurückgeführt werden; beim Nickelnitrat liegen sie schon innerhalb der Fehlergrenzen der Methode.



Tafel 14.

Das Nickelnitrat hat zwei kurzwellige Bänder, von denen das eine (etwa bei der Schwingungszahl 2500) im sichtbaren Spektrum liegt und dem Ni-Komplex zukommt, während das ultraviolette Band von der NO_3-Gruppe herrührt. Da sich diese Bänder nicht überdecken, so besteht die Möglichkeit, ihre gegenseitige Abhängigkeit durch Veränderung des Ni-Komplexes zu prüfen. Das Spektrum des Ammoniakats $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ zeigte eine bedeutende Verschiebung des verbreiterten Nickelbandes nach kürzeren Wellen, dagegen blieb das Nitratband unverändert. Dieser Versuch beweist ebenfalls, daß die NO_3-Gruppe bei ionogener Bindung von dem Metallkomplex unabhängig ist, und bildet einen weiteren Beleg gegen die Hartleysche Theorie, da hier die bedeutende Belastung des Nickelatoms mit sechs Ammoniakmolekeln das Nitratband nicht verschiebt.

IV. Ordnung der Nitrate nach ihrem optischen Verhalten.

Eine Ordnung der Nitrate nach ihrer optischen Veränderlichkeit bei der Verdünnung in wässeriger Lösung wird zwar durch den Umstand erschwert, daß einige Nitrate, z. B. Barium- und Thallonitrat wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse eine Untersuchung bei höheren Konzentrationen ausschließen; trotzdem lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

1. Nitrate mit strenger Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Hierher gehören die Nitrate von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba. Beim Calciumnitrat treten bei den höchsten Konzentrationen schon kleine Abweichungen auf.

2. Nitrate mit angenäherter Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Bei den Nitraten von Be, Mg, Al, $Mn^{\cdot\cdot}$, Zn, Cd, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ sind die Abweichungen meist auf Hydrolyse, ferner auf übergelagerte Eigenabsorption des Metalls oder basischer Komplexe zurückzuführen. In letzterem Falle nähert sich die Absorptionskurve mit zunehmender Konzentration der Lösung der Normalkurve der Alkalinitrate.

3. Nitrate mit großen Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Die Absorption nimmt mit zunehmender Konzentration der Lösungen stark zu (Verschiebung nach längeren Wellen und Verstärkung der Absorption) bei den Nitraten von $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$. Hier besteht die S-Form nur in den verdünnten Lösungen, während in den undissoziierten Komplexen wahrscheinlich noch ein starker Einfluß der Metall-Stickstoff-affinität auftritt.

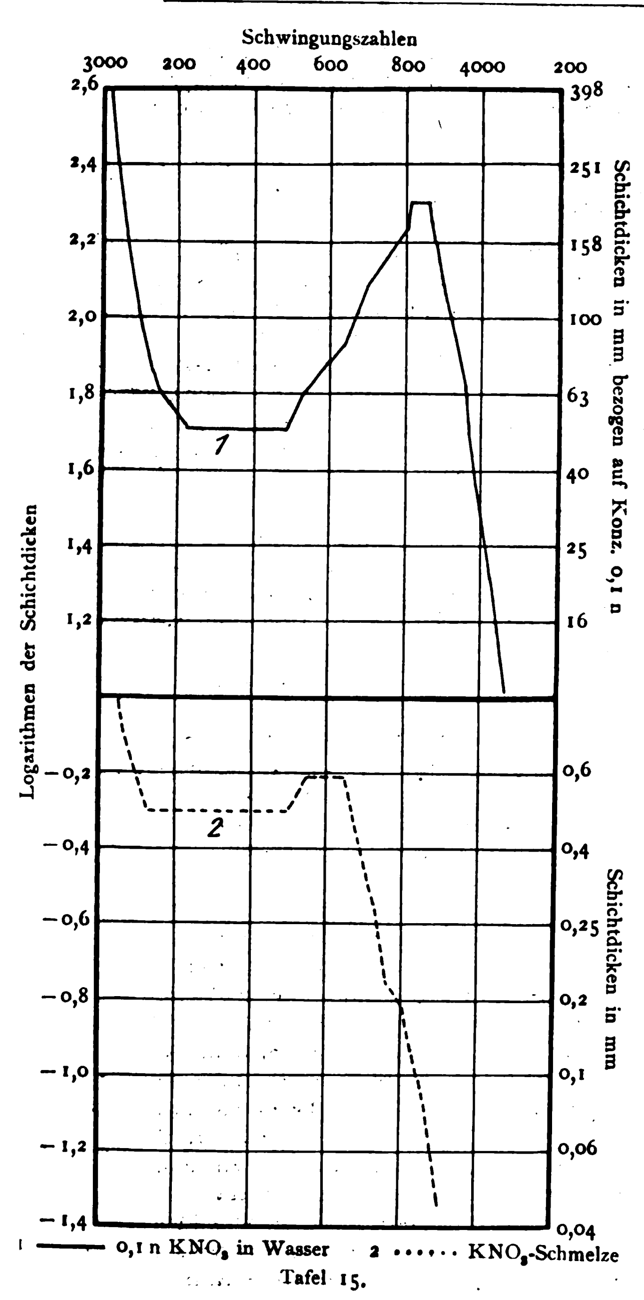
Diese Anordnung zeigt ferner, daß eine deutliche Beziehung zwischen der Elektroaffinität der Metalle und den optischen Eigenschaften ihrer Nitrate besteht, wie aus einem Vergleich mit der Spannungsreihe der hier in Betracht kommenden Metalle hervorgeht: $Cs^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Be^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Die stark elektropositiven Metalle bedingen die S-Form der NO_3-Gruppe, die auch in den undissoziierten gelösten Molekeln, ja auch in den festen und geschmolzenen Salzen (Kaliumnitrat, Tafel 15) erhalten bleibt. Mit abnehmender Elektroaffinität schwächt sich dieser Einfluß ab, wenn auch hier in wässerigen Lösungen die S-Form durchaus überwiegt.

Bei den Metallen, welche unterhalb des Wasserstoffs in der Spannungsreihe stehen, bewirkt die Abnahme der Me-O-Affinität und die Zunahme der Me-N-Affinität einen neuen optischen Effekt, welcher nicht nur aus der S- und E-Form abzuleiten ist, sondern eine dritte Konstitutionsformel für diese Nitrate notwendig macht, falls man nicht annehmen will, daß hier die E-Form, aber in stark bathochromer Verschiebung, vorliegt.

Der Wasserstoff nimmt in seiner Affinitätsbetätigung gegenüber der NO_3-Gruppe eine Mittelstellung ein. In der wasserfreien Säure verhält sich der Wasserstoff wie im Alkylrest, und erst durch die Hydratation der Säure wird seine ionogene Bindung analog den meisten Salzen bewirkt.

In nicht wässerigen Lösungsmitteln sind die Gleichgewichte zwischen S- und E-Form, die wohl auch bei den Salzen, wenn auch fast völlig nach der S-Form verschoben, anzunehmen sind, um einen gewissen Betrag



Tafel 15.

nach der E-Form verschoben. Bei der Salpetersäure ist dieser Effekt in alkoholischen und ätherischen Lösungen sehr erheblich, bei den Salzen des Lithiums kaum merklich, dagegen bei den Nitraten des Calciums, Magnesiums und Zinks schon sehr deutlich nachweisbar. Nickelnitrat [28]) zeigt in Wasser-Alkoholgemischen eine mit dem Prozentgehalt an Alkohol zunehmende Abflachung des Bandes, welches in hochprozentigen Lösungen ganz verschwindet, wobei allerdings auch mit dem Auftreten einer neuen, vielleicht durch den Nickelkomplex bewirkten stärkeren Endabsorption zu rechnen ist. Das anormale Verhalten des Silbernitrats macht sich in alkoholischer Lösung noch mehr geltend; der bathochrome Effekt wächst.

Aus der Änderung der Spektren mit der Temperatur ließen sich nur vereinzelt chemisch-konstitutive Schlüsse ziehen, da scheinbar stets, auch bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen, größere Temperaturerhöhungen von einer wenn auch zuweilen geringen Verschiebung der Absorptionsgebiete nach längeren Wellen begleitet sind. Das Absorptionsband der Nitrate von ausgeprägtem S-Typus (Alkalinitrate, verdünnte Salpetersäure) wird nur sehr schwach von der Temperatur beeinflußt; stärker ist die Verschiebung der Endabsorption, die mit der Temperatur zunimmt. [29]) Die Eigenabsorption des Metalls, welche sich häufig über die Nitratabsorption lagert, wächst anscheinend stets mit der Temperatur. Beträchtliche Verschiebungen des

Gleichgewichts konnten bei den Kupfernitratlösungen beobachtet werden[30]; hier bewirkt die Temperatursteigerung wahrscheinlich eine Wasserabspaltung aus dem absorbierenden Komplex, wodurch eine bathochrome Verschiebung entsteht.

V. Experimenteller Teil.

Alle Nitrate wurden durch mehrfache Kristallisation gereinigt. Der Reinheitsgrad wurde stets durch einen Vergleich der Absorptionsspektren der bei den verschiedenen Kristallisationen gewonnenen Salze geprüft. Größere Schwierigkeiten bot nur die Reinigung solcher Nitrate, welche leicht lösliche basische Salze bilden, z. B. Berylliumnitrat. Hier mußte die Kristallisation unter geringem Zusatz von Salpetersäure bei niederer Temperatur vorgenommen werden. Die Entwässerung der Salze erfolgte, soweit dies notwendig und auch zulässig war, in einem kleinen mit P_2O_5 beschickten Hochvakuumexsikkator.

Zur Herstellung der Lösungen wurden diejenigen Nitrate, welche in gut definierter Zusammensetzung hergestellt werden können, abgewogen; in zweifelhaften Fällen wurde der Gehalt der Lösung durch Analyse geprüft. Von den hygroskopischen Nitraten wurden konzentrierte Lösungen hergestellt, deren Verdünnung dann auf Grund einer quantitativen Analyse erfolgte.

Bei der Herstellung der alkoholischen Silbernitratlösungen zeigte sich, daß die anfänglich ganz klaren Lösungen nach einigen Stunden schwach rosa gefärbt erschienen, auch wenn sie vor Licht geschützt blieben. Vermutlich wird diese Färbung durch kolloidale Ausscheidung sehr geringer Mengen von Silberoxyd bewirkt, da nach einem Tage eine Spur Silberoxyd ausflockt und die Lösung wieder farblos wird. Wahrscheinlich entstehen beim Entwässern des Alkohols leicht geringe Verunreinigungen durch Aldehyd. Deshalb wurden die Lösungen nach eintägiger Aufbewahrung im Dunkeln filtriert und dann erst zu den Messungen benützt. Immerhin waren die Absorptionsspektren der alkoholischen Silbernitratlösungen nicht so genau reproduzierbar, wie die der wässerigen Lösungen, doch besteht an den beobachteten optischen Verschiebungen kein Zweifel.

Die Aufnahme der Absorptionsspektren[31]) erfolgte mit dem großen Steinheilschen Quarzspektrographen. Als Lichtquelle diente ein Lichtbogen zwischen horizontalen, bleistiftdicken Eisenelektroden (Stromstärkr 3 Ampere bei 40 Volt) Platten: Colorplatten von Westendorp & Wehner, Köln.

Größere Schichtdicken (200—3 mm) wurden in Balyröhren abgegrenzt; zur Herstellung kleinerer Schichtdicken 3—0,01 mm) fand ein vom Verf. angegebenes Rohr mit Mikrometerverschiebung[31]) Verwendung. Wenn die Gummidichtung vor der Einwirkung der Lösung nicht genügend durch Paraffinüberzug geschützt werden konnte, so wurde eine frühere vom Verf. angegebene senkrechte Anordnung des Belichtungsgefäßes[32]) verwendet, da hier keine Dichtungen nötig sind.

Die Ermittlung und Zeichnung der Absorptionskurven erfolgte in der früher[31]) beschriebenen Weise. Es zeigte sich, daß die Kurven sehr

gut reproduzierbar waren, wenn die Spektralaufnahmen mit derselben Apparatur unter vergleichbaren Bedingungen erfolgten. (Vergleichbare Belichtungszeiten, Platten gleicher Emulsion, gleich zusammengesetzter Entwickler usw.)

Die geringste Genauigkeit war bei der Festlegung des Bodens des Nitratbandes möglich, da für dieses Spektralgebiet der Eisenbogen, der hier verhältnismäßig schwache Linien enthält, weniger geeignet ist. Überhaupt ist es in der angewandten Methodik begründet, daß die Umkehrpunkte der Kurven am wenigsten genau sind, während die Lage der steilen Äste mit viel größerer Sicherheit zu bestimmen ist.

Da es sich aber bei der vorliegenden Arbeit in erster Linie darum handelte, optische Konstanz und den Sinn optischer Verschiebungen zu ermitteln, so fallen die angegebenen methodischen Mängel weniger ins Gewicht.

Andererseits darf aber doch betont werden, daß auch diese Kurven quantitative Vergleiche ermöglichen, trotzdem sie durch unbekannte Einflüsse (ungleiche Energieverteilung im Emissionsspektrum des Eisenbogens, undefinierter Schwellenwert der photographischen Platten in den verschiedenen Spektralgebieten, unvermeidliche Inkonstanz der Lichtquelle usw.) verzerrt sind, wenn nämlich der Vergleich bei denselben Wellenlängen durchgeführt wird.

Durch die verschiedene Intensität der Eisenlinien werden Diskontinuitäten der Kurven bedingt, die in dieser Arbeit meist etwas ausgeglichen sind, um das wesentliche der optischen Verschiebungen klarer hervortreten zu lassen. Sämtliche bei den Spektrophotogrammen wirklich ermittelten Absorptionsgrenzen sind jedoch in der Dissertation von A. Hafiz verzeichnet.

VI. Übersicht über die untersuchten Nitrate.

Da die Absorptionskurven nur teilweise gezeichnet sind, so gibt folgende Zusammenstellung, welche auch auf meine frühere Arbeit[33]) Bezug nimmt, eine Übersicht über die Konzentrationen[34]) der untersuchten Lösungen sowie deren optisches Verhalten.

1. Lithiumnitrat.* a) in Wasser. Konz.: 2-1-0,5-0,2-0,1-0,05-0,025 n. Völlige optische Konstanz. Spektren identisch mit 3 c. b) in Methylalkohol. Konz.: 0,2 n. Geringe Abweichungen gegenüber a. c) in Äthylalkohol. Konz.: 0,2 n. Desgleichen.

2. Natriumnitrat. a) in Wasser. Konz.: 4-2-1-0,5-0,2-0,1-0,05-0,025 n. Völlige optische Konstanz. Spektren identisch mit 3 c. — 0,2 n bei 20°, 50°, 80°: Verschiebung der Endabsorption nach Rot; das Maximum des Bandes bleibt konstant. — 0,2 n in 2 n NaCl, n HCl, n H_2SO_4, n NH_3: das Spektrum bleibt unverändert.

3. Kaliumnitrat. a) fest: S-Form. b) geschmolzen: S-Form. Band infolge stärkerer Absorption im kurzwelligen Gebiete abgeschwächt. c) in Wasser: Konz.: 3-2-1-0,5-0,2-0,1-0,05-0,025 n. Völlige optische Konstanz wie bei allen Alkalinitraten. d) Wasser-Alkoholgemische: 0,1 n in 25%, 45%, 75% Äthylalkohol optisch identisch mit den Lösungen in Wasser.



4. Rubidiumnitrat in Wasser: Konz.: 2-1-0,5-0,2-0,1-0,02-0,01-0,002 n identisch mit 3 c.

5. Caesiumnitrat in Wasser: Konz.: 0,2-0,1-0,05-0,02-0,01-0,002 n identisch mit 3 c.

6. Ammoniumnitrat*. a) in Wasser. 4-2-1-0,2-0,1-0,05 n identisch mit 3 c. b) in Methyl- und Äthylalkohol: Konz.: 0,5 n geringe Abweichungen. Die Abweichungen sollen bei einigen Wasser-Alkoholgemischen noch größer sein. (Baly: Journ. Chem. Soc. **95.** 1096. 1909.)

7. Calciumnitrat*. a) in Wasser. Konz.: 2-1-0,25-0,1-0,05 n bei 2 n geringe Abweichungen, sonst optische Konstanz und Identität mit 3 c. b) in Äthylalkohol. Bei 98 % Abweichung nach der E-Form, bei 100 % desgleichen, aber stärker.

8. Strontiumnitrat* in Wasser. Konz.: 0,5-0,25-0,1-0,025 n identisch mit 3 c.

9. Bariumnitrat* in Wasser. Konz.: 0,25-0,1-0,05-0,025 n wie 8.

10. Berylliumnitrat in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,1-0,02 n. Abweichungen besonders zwischen 5 und 1 n, dann annähernde Konstanz. Die konzentrierten Lösungen werden durchlässiger.

11. Magnesiumnitrat. a) in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,1-0,02 n. Verhalten wie 10, doch sind die Abweichungen geringer. b) in Äthylalkohol: Konz.: 0,1 n Verschiebung nach der E-Form.

12. Aluminiumnitrat in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,1 n. Verhalten wie 10.

13. Manganonitrat* in Wasser. Konz.: 1-0,1 n. Annähernd konstant. S-Form mit übergelagerter Mn-Absorption, welche das Nitratband etwas abschwächt (Nachweis durch Differenzmessungen).

14. Zinknitrat*. a) in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,1-0,02 n. Wie 3 c. Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler. Die Bildung des Ammoniakats $[Zn(NH_3)_6](NO_3)_2$ ist optisch wirkungslos. b) in Äthylalkohol. Konz.: 0,2 n. Deutliche Verschiebung zugunsten der E-Form.

15. Cadmiumnitrat* in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,02 n. Wie 14. Eine schwache Eigenabsorption des $Cd^{\cdot\cdot}$ wurde durch Differenzversuche nachgewiesen.

16. Nickelnitrat* in Wasser. Konz.: 2-1-0,5-0,2-0,1-0,05 n. Ni- und NO_3-Band sind unabhängig voneinander. Annähernde optische Konstanz. — 0,05 n bei 20° und 80°. Lage des NO_3-Bandes ziemlich unverändert, vorwiegend Verschiebung der Endabsorption nach Rot wie bei 3 c. — 0,1 n in konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung: Ni-Band nach Ultraviolett verschoben, NO_3-Band unverändert. b) in Äthylalkohol: Konz.: 0,1 n in 40 %, 70 %, 90 %, 100 % Alkohol: Mit der Alkoholkonzentration zunehmende Verbreiterung und Verstärkung des Ni-Bandes, Verschiebung des Maximums nach Rot. Zunehmende Abflachung des Nitratbandes bis zum Übergang in Endabsorption.

17. Cobaltonitrat* in Wasser: Konz.: 2-0,05 n. Abschwächung des NO_3-Bandes in höheren Konzentrationen, Lage des Maximums unverändert. Einfluß der ultravioletten Endabsorption des $Co^{\cdot\cdot}$, die stärker zu sein scheint als beim Ni. — 0,05 n bei 20 % und 80 %: Verstärkung der Absorption, doch geringe Verschiebung des Bandenmaximums.

18. Bleinitrat in Wasser. Konz.: 1-0,05n. Annähernd optische Konstanz. Geringer Einfluß der $Pb^{\cdot\cdot}$ Absorption im äußersten Ultraviolett.

19. Ceronitrat in Wasser. Konz.: 1-0,1-0,01n. Starke allgemeine Absorption, welche das NO_3-Band aufhebt. Zunahme der Absorption mit steigender Konzentration.

20. Thoriumnitrat in Wasser. Konz.: 4-2-1-0,1n. Bedeutende Zunahme der Absorption mit steigender Konzentration unter Abschwächung des Bandes. Scheinbar ähnliche Verhältnisse wie bei 24.

21. Kupfernitrat. a) in Wasser. Konz.: 3,5-1-0,5-0,1-0,05-0,025n. Übergang des auch in verdünnten Lösungen durch die $Cu^{\cdot\cdot}$-Absorption abgeschwächten Bandes (Nachweis durch Differenzversuche) in Endabsorption bei Zunahme der Konzentration. — 0,1 n und 0,05n bei 20° und 80°: Temperatursteigerung verschiebt die Absorption wie eine Erhöhung der Konzentration. b) in Äthylalkohol: 2n-0,02n in 50% und 80% Alkohol. Zunehmende bathochrome Verschiebung mit wachsendem Alkoholgehalt.

22. Silbernitrat. a) in Wasser. Konz.: 10-4-2-0,5-0,2-0,1-0,01-0,002-0,001n. Starke bathochrome Verschiebung mit steigender Konzentration, besonders oberhalb 0,2n. — Ammoniakat $[Ag(NH_3)_x]NO_3$. Konz.: 0,1-0,2-0,1-0,01n. Geringe Abweichungen in demselben Sinne, aber bessere Konstanz als bei Silbernitrat in Wasser. b) in Äthylalkohol. Konz.: 0,1-0,02n. Der bathochrome Effekt ist erheblich stärker als bei wässerigen Lösungen.

23. Thallonitrat in Wasser. Konz.: 0,25-0,1-0,05-0,01n. Analoge Abweichungen wie bei 22.

24. Merkuronitrat in n-Salpetersäure. Konz.: 1-0,1-0,01-0,001n. Mit steigender Konzentration tritt ein sehr bedeutender bathochromer Effekt auf.

Literatur und Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 212. 1910.

2) Trans. chem. Soc. **81.** 556—574. 1902; **83.** 221—246 und 658—666. 1903.

3) Zeitschr. anorg. Chem. **100.** 249. 1917.

4) Zeitschr. phys. Chem. **3.** 588. 1889. **9.** 579. 1892.

5) Ber. **41.** 1216, 4328. 1908; Zeitschr. phys. Chem. **63.** 367. 1908; Zeitschr. f. Elektroch. **18.** 470. 1912.

6) K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution anorganischer Säuren, Salze und Ester; Zeitschr. f. Elektroch, **21.** 181ff. 1915.

7) A. Werner, Neuere Anschauungen.

8) K. Schaefer, Über die Absorptionsspektren der Nitrate. Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 212. 1910.

9) K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. **97.** 285. 1916; Das Absorptionsspektrum der dampfförmigen Salpetersäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. **98.** 70. 1916.

10) K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. **98.** 77ff. 1916.

11) Ber. **50.** 1422. 1917.



12) Physik. Z. **9.** 85 und 481. 1908.

13) Zeitschr. f. physik. Chem. **25.** 577. 1898; Ber. **31.** 1350. 1898.

14) Vgl. H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911; ferner von demselben Verfasser: Physikalische Chemie (Sammlung Göschen). Teil II, S. 30. 1913.

15) Briefliche Mitteilung.

16) „Valenz" in dem von Kauffmann gemeinten Sinne.

17) Zeitschr f. anorg. Chem. **97.** 299. 1916.

18) Zeitschr. f. anorg. Chem. **97.** 303—307. 1916.

19) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 269. 1910; dort auch weitere Literaturangaben.

20) Ber. **39.** 1243—1249. 1906.

21) Vgl. auch A. Byk, Zeitschr. f. phys. Chem. **61.** 1. 1908.

22) Konr. Schaefer und Fr. Hein, Optische Untersuchungen über die Konstitution von Wismutverbindungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **100.** 293. 1917.

23) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 270—271. 1910.

24) H. Ley und K. Schaefer, Untersuchungen über die Dissoziation von Schwermetallsalzen. I. Über Quecksilberstickstoffsalze. Zeitschr. f. phys. Chem. **42.** 690. 1903.

25) Vorausgesetzt wird hierbei, daß bei diesen Konzentrationen keine erhebliche Komplexbildung zwischen Wismutnitrat und Salpetersäure stattfindet.

26) l. c.

27) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 273. 1910.

28) l. c.

29) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 259. 1910.

30) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 270—271. 1910.

31) Weitere Angaben über die Technik der Photographie der Absorptionsspektren und der Ausmessung der Platten siehe: K. Schaefer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 221 bis 230. 1910.

32) Zeitschr. f. anorg. Chem. **97.** 294. 1916.

33) Die betreffenden Salze sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Meist ist eine Nachprüfung der früheren Messungen mit guter Übereinstimmung erfolgt. (A. Hafiz, Dissertation, Leipzig 1913.)

34) n = Äquivalentnormal.

35) Falls man nicht annehmen will, daß sich die Schwingungszentren von A und B gegenseitig beeinflussen können.

36) Vgl. auch Anmerkung 35.

37) Diese Annahme von chemischen Reaktionen, welche die elektrolytische Dissoziation vorbereiten, beansprucht keine allgemeine Gültigkeit für alle Salze. Es ist vielmehr möglich, daß auch in nichthydratisierten Salzen, selbst in festem Zustande, eine ionogene Bindung besteht. In diesen Fällen ist aber eine größere optische Kostanz wahrscheinlich.

38) Inzwischen ist anläßlich einer interessanten Untersuchung über innere Komplexsalze des Kupfers die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes für Kupfersulfat im Ultraviolett auch von H. Ley und H. Hegge festgestellt worden (Ber. **47.** 79. 1915). Die Übereinstimmung der Kurven ist recht befriedigend.

Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

(Eingegangen 1. Oktober 1917.)

Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Von

Eduard Schloemann.

(Fortsetzung.)

5. Entwicklerlösungen.

Eine verschiedenartige Wirkung des Sulfits bei der Entwicklung kornloser und gereifter Platten stellte Lüppo-Cramer fest, ohne zu einer ausreichenden Erklärung kommen zu können (Phot. Corr. **53.** 17). — Entwickler wie Pyrogallussäure, Brenzkatechin, Ortol, die ohne Sulfitzusatz die Gelatine stark gerben, verlieren nach H. Benndorf diese Eigenschaft bei steigendem Sulfitgehalt (Phot. Rundsch. **52.** 219). — Über die Wirkungen der Verunreinigung von Natriumsulfit durch Karbonat, Sulfat und basisches Hyposulfit wurde Phot. Ind. **1915.** 132 berichtet. Durch Kaliummetabisulfit wird die Haltbarkeit von Sulfitlösungen erhöht (Wien. Mitt. **20.** 342). — A. Besson teilte seine bei der Untersuchung von Kaliummetabisulfit gewonnenen Resultatemit. Sowohl die jodometrische wie alkalimetrische Bestimmung ist zur Bestimmung geeignet. Feuchtigkeit begünstigt die Zersetzung des Salzes (Chem.-Ztg. **40.** 165; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 772). — Beobachtungen in bezug auf die zur Herstellung haltbarer Entwicklerlösungen gebräuchlichen Sulfite wurden im Atelier des Photogr. **1916.** 40 angegeben. — Für besondere Zwecke (wie Ferrotypie, Interferenzfarbenphotographie) ist eine möglichst helle Farbe des Silberbildes erwünscht. Nach E. Valenta liefern Entwicklerlösungen, die an Stelle von Soda bzw. Pottasche, Ammoniak oder Ammoniumkarbonat enthalten, auf Bromsilbergelatine eine derartig hellgefärbte Bildsubstanz. Gute Resultate dieser Art lieferten Hydrochinon- und Brenzkatechinentwickler (Phot. Corr. **52.** 58). — R. Ed. Liesegang trat aus kolloidchemischen Gründen der Annahme von J. H. Mathews und L. E. Barmeier (Journ. of Physikal Chemistry **17.** 682) entgegen, daß den Karbonaten im Entwickler nur die Rolle als Porenöffner der Gelatine zufalle. Liesegang verglich dieses Verhalten mit demjenigen der Säuren und Kalksalze und glaubte, daß diese Agenzien die Elastizität der Gelatine erhöhen, Alkalien dagegen nicht (Phot. Rundsch. **52.** 22). — K. Pape frischte gebrauchte Entwicklerlösungen durch Zusatz von Alkali wieder auf. Ohne gleichzeitigen Zusatz von Entwicklersubstanz kann es sich dabei nur um eine vorübergehende, mit anderen Nachteilen, wie verringerte Haltbarkeit, verbundene Verbesserung handeln (D.R.P. 57^h. 295236; Phot. Ind. **1916.** 740). — Lüppo-Cramer erklärte die Wirkung der Thiokarbamide in den Entwicklern als einen Spezialfall der Pseudosolarisation. Thiokarbamid wirkt bei chemischer Entwicklung beschleunigend, bei physikalischer Entwicklung verzögernd, wobei der letztere Fall als eine Keimvergiftung im Sinne G. Bredigs aufzufassen ist (Kolloid-Zeitschr. **17.** 137). — Durch Zusatz von Thiokarbamid zum Entwickler erhielten auch G. A. Perby und A. Leighton direkte Positive

(Journ. Phys. Chem. **1913**. **17**. 235; Beibl. Ann. d. Phys. **1913**. **37**. 1202; Eders Jahrb. **28**. 359). — Einfluß von Temperaturschwankungen und Kaliumbromid auf verschiedene Entwicklerlösungen (Phot. Chron. **1915**. 211). — Die Zweischalenentwicklung mit getrenntem Alkalibad ermöglicht eine große Ausnutzung der Entwicklerlösung (Phot. Ind. **1916**. 652). — Bromkaliumzusatz bei verschiedenen Entwicklern (Wien. Mitt. **1915**. 46). — H. Henrich und K. Kühn beschrieben in ihren Studien über die Absorption von Sauerstoff in alkalischen Lösungen auch eingehend das Verhalten stark alkalischer Pyrogallollösungen Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 149).

6. Entwicklervorschriften.

Eisenoxalat. Die Herstellung eines haltbaren Eisenoxydulentwicklers nach O. Dreibrodt und H. Röhler geschieht in der Weise, daß neutrales Kaliumoxalat, Ferrosulfat und ein neutrales Salz einer ein- oder mehrbasischen Mono- oder Polyoxykarbonsäure getrennt gemahlen und unter sofortigem Evakuieren und Erwärmen gemischt wird (D.R.P. 57^b. 286727: Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. 532; Phot. Wochensbl. **42**. 44; Phot. Corr. **53**. 129; Wien. Mitt. **21**. 318; Phot. Ind. **1915**. 621). — R. Renger-Patzch beschrieb die beschleunigende Wirkung des Thiosulfats auf Eisenentwickler, die Verzögerung durch Jod-Bromlösung, die konservierende Wirkung weinsaurer und schwefligsaurer Salze (Phot. Ind. **1915**. 372).

Metol. O. Brenner, Bothamley und R. Renger-Patzsch geben Vorschriften für die Entwicklung mit Metolsulfit ohne Alkali. Die Lösung scheint für Standentwicklung in Frage zu kommen (Phot. Rundsch. **52**. 73). — F. Klinger. Metolhydrochinon in 5 Stammlösungen als Universalentwickler (Phot. Rundsch. **53**. 143). — E. O. Langer. Metolhydrochinon in 4 Stammlösungen als Universalentwickler (Phot. Rundsch. **53**. 102). — Für möglichst weitgehende Abstimmung empfiehlt „The Camera" Metolhydrochinon in 3 getrennten Stammlösungen (Phot. Rundsch. **53**. 70; Phot. Corr. **52**. 301). — Metolhydrochinon in 3 getrennten Stammlösungen, mit Natriumkarbonat für verschiedene Expositionen abstimmbar (Phot. Ind. **1915**. 448). — Metolhydrochinonsoda als Universalentwickler in 3 getrennten Stammlösungen (Phot. Chron. **1916**. 73). — Metolhydrochinonsoda als Rapidentwickler in 2 getrennten Stammlösungen (Phot. Ind. **1915**. 775). — Haltbarer Metolhydrochinon- und Metochinonentwickler nach Gebr. Lumière (Phot. Rundsch. **52**. 23). — Schnellarbeitender Metolhydrochinonentwickler (The Camera **1915**. 508; Phot. Ind. **1915**. 775). — Metolhydrochinonacetonsulfit für heiße Klimata (Phot. Rundsch. **52**. 183). — E. Suter. Weiche Entwicklung unterbelichteter Platten durch Metolhydrochinon und Amidol (Phot. Corr. **53**. 278). — Metolhydrochinon und Glycin als Kinofilmentwickler (Phot. Ind. **13**. 1781). — P. Hanneke. Lösungen von Metolhydrochinon, Metolbrenzkatechin und Metoladurol. Anwendung von Natriumphosphaten in einfachem Hydrochinon-, Glycin- und Brenzkatechinentwickler (Phot. Chron. **1915**. 281). — O. Kühn. Metol, Paramidophenol und Pyro-

gallol bei der Entwicklung unterexponierter Aufnahmen (Wien. Mitt. **20.** 488). — A. Ulreich. Anentwickeln mit Metolpyrogallol (Phot. Ind. **1915.** 24). — Metolpyrogallol, der Agfa-Spezialentwickler (Wien. Mitt. **20.** 119). — Fr. Hofmann. Zur Herstellung vergrößerter Negative eignet sich für das Negativ selbst Metoladurol und für das Übergangsdiapositiv Edinol (Phot. Rundsch. **52.** 266; Phot. Ind. **1915.** 131).

Pyrogallol. B. J. Edwards. Pyrogallolsoda, nicht färbend (Photo-Revue **1914.** 208; Phot. Wochenbl. **41.** 3). — Pyrosodaätznatron für Reproduktion an Stelle von Hydrochinon (Phot. Ind. **1916.** 340). — Pyrosoda von großer Haltbarkeit (Phot. Corr. **42.** 378; Der Photograph **1916.** 95). — Pyroentwickler für Gaslichtpapier mit Kaliumferrocyanidzusatz (Phot. Ind. **1916.** 446; Phot. Corr. **53.** 375). — Nichtfärbender Pyrothermoentwickler (American-Photography **1916.** 50; Phot. Ind. **1916.** 177). — Pyrostandentwickler (Phot. Ind. **1916.** 628). — Pyrogallolhydrochinon (Photo-Revue **1913.** 64; Eders Jahrb. **28.** 336). — A. Thorsten. Pyrogallol und Pyrogallolmetol bei starker Unterbelichtung (Wien. Mitt. **20.** 107). — Pyrofärbung in Negativen wird mit salzsaurer Alaunlösung entfernt (Phot. Rundsch. **52.** 242).

Hydrochinon. T. H. Greenall. Zweischalenentwicklung von Projektionsdiaposition mit Hydrochinon-(Dicht)- und Eikonogen-(Detail)-Entwickler (Phot. Ind. **1916.** 334). — Hydrochinon mit Bromzusatz bei Überexposition (Camera-Craft **1916.** 122; Phot. Ind. **1916.** 298). — Hydrochinonätznatron für Reproduktionszwecke als Entwickler für große Dichten (Atelier d. Phot. **1915.** 26). — Hydrochinonentwickler für Reproduktionen von Bleistiftzeichnungen (Wien. Mitt. **20.** 373). — Farbreaktionen des Hydrochinons mit Kaliumkarbonat nach M. Maldiney (Wien. Mitt. **20.** 408).

Amidol. D. Ireland. Zurückhaltende Entwicklung mit Amidol bei nachfolgender Chrombleichung und Wiederentwicklung. Durch dieses Entwicklungsverfahren wird die Gradationsskala gegenüber der gewöhnlichen Entwicklungsweise verlängert (Phot. Rundsch. **53.** 202). — Eine kombinierte Entwicklungsmethode, die sich auf die Anwendung einer langsamen und einer rapiden Entwicklung mit Diamidophenol stützt, wurde Wien. Mitt. **20.** 334 beschrieben. — Amidol als Zeitentwickler für Bromsilberpapiere nach O. Kühn (Wien. Mitt. **20.** 37). — H. Wheaton. Amidol für Diapositive (Amer. Photography **1916.** 47; Phot. Ind. **1916.** 140). — F. W. Frerk. Amidolpottascheentwickler (Phot. Wochenbl. **41.** 22). — Tropenentwickler mit Amidol (Wien. Mitt. **20.** 342).

Brenzkatechin. Brenzkatechinsoda für schleierige Platten bei ausgedehnter Belichtung (Phot. Wochenbl. **42.** 6). — Brenzkatechinsulfitammoniakentwickler bei höherer Temperatur für unterexponierte Platten (Camera Craft **1915.** 420; Phot. Ind. **1916.** 12). — Brenzkatechinentwickler, sulfitfrei und alkalisulfithaltig (Wien. Mitt. **20.** 307). — Brenzkatechin als Standentwickler (Wien. Mitt. **20.** 86). — Weißermel. Brenzkatechinnatron, sulfitfrei, für Dosenentwicklung (Phot. Rundsch. **53.** 161). — Brenzkatechin und Edinol in hochkonzentrierten Lösungen (Phot. Rundsch. **53.** 30).

Eikonogen und Paramidophenol. Eikonogensoda und Eikonogenpottasche als Porträtentwickler (Phot. Chron. **1916.** 322). — Eikonogenhydrochinonpottasche (Wien. Mitt. **20.** 312). — M. J. Desalmes. Konzentrierter Paramidophenolentwickler (Brit. Journ. of Photogr. **1913.** 415; Eders Jahrb. **28.** 335).

7. Gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren.

Bei der Nachprüfung der Valentaschen Versuche über gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren mit Pyroentwickler wies Lüppo-Cramer auf die Gefahr des dichroitischen Schleiers und der Pseudosolarisation hin. Die Methode ist mit Erfolg bei der sogenannten Schnellphotographie auf Ferrotypplatten mit Bromsilberkollodium anwendbar. Geeignete Entwickler wurden besprochen (Phot. Ind. **1915.** 37). — Über weitere Versuche in dieser Richtung vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 41. Einige von Mountford angegebene Vorschriften für gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren empfahl Lüppo-Cramer für Ferrotypaufnahmen (Phot. Wochenbl. **41.** 117; Phot. f. Alle **1915.** 36). — Die Anwesenheit von Fixiernatron in geringen Mengen während des Entwickelns soll nach H. Schmidt nur dann dichroitischen Schleier verursachen, wenn die Platten während des Fixierens aktinisches Licht erhalten (Phot. Ind. **1916.** 258). — Über die Gegenwart von Fixiernatron beim Entwickeln, vgl. Wien. Mitt. **20.** 44.

8. Verschiedenes.

Eine neue Methode der gleichzeitigen Belichtung und Entwicklung wurde von Bradley vorgeschlagen, nach der nach harten Negativen gut durchgearbeitete Vergrößerungen zu erzielen sind (Phot. Ind. **1915.** 676). — Nach Phot. Chron. (**1916.** 285) besitzen Entwickler, bei denen eine längere Einwirkungsdauer erforderlich ist, wie Hydrochinon, Adurol, Glycin und Brenzkatechin, im allgemeinen auch eine stärkere Deckkraft wie Rapidentwickler. — Anwendung von Weinsteinsäure zum Abstumpfen des Entwicklers vor dem Fixieren (Wien. Mitt. **19.** 343). — Intermittierende Entwicklung für Bromsilberdruck (Brit. Journ. of Phot. **1916.** 220; Phot. Ind. **1916.** 413). — Entwickeln von photomechanischen Platten mit Hydrochinonmetabisulfitätzalkali, Ausbleichen mit Quecksilberchlorid und Schwärzen mit Cyansilber (Brit. Journ. of Phot. **1916.** 200; Phot. Ind. **1916.** 432). — Besprechung verschiedener Entwicklungsmethoden (Phot. Corr. **1916.** 211). — Zusammenstellung gebräuchlicher Kinofilmentwickler (Phot. Corr. **52.** 174). — R. E. Liesegang regte an, die photographischen Entwickler als Pasten in Zinntuben in den Handel zu bringen (Phot. Ind. **1915.** 56).

VIII. Fixieren.

Nach M. Andresen werden drei Phasen des Fixiervorganges unterschieden: 1. Bildung von Silberthiosulfat. 2. Umbildung des Silberthiosulfates in ein Doppelsalz mit einem weiteren Molekül Natriumthiosulfat.

3. Weitere Umbildung dieses Doppelsalzes zu einem in Wasser leicht löslichen Doppelsalze (Phot. Wochenbl. **42.** 179). — A. Sander studierte die Reaktionen einiger Sulfite, Thiosulfate und Polythionate. Berücksichtigt wurde die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf schweflige Säure, Sulfite, Thiosulfate und Polythionate, die Bestimmung von freier schwefliger Säure neben Schwefelsäure und anderen Säuren und die Bestimmung von Polythionat neben Thiosulfat und freiem Schwefeldioxyd (Zeitschr. f. angew. Chem. **1915.** I. 9 u. 273; Chem. Zentralbl. **1915.** II. 456). — Von demselben Autor wurde eine titrimetrische Methode zur Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfid empfohlen, beruhend auf dem verschiedenen Verhalten beider Körper gegen Quecksilberchlorid (Chem.-Ztg. **39.** 945; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** I. 157). — Neuere Versuche von W. Piper führten zu folgenden Ergebnissen: Am schnellsten arbeitet eine 40%ige Natriumthiosulfatlösung. Die Temperatur beeinflußt dieses Bad wenig, die Rolle der Temperatur ist dagegen wichtig bei Bädern niedriger und höherer Konzentration. Die Beschleunigung des Fixierens durch Chlorammonium ist sehr abhängig von der Konzentration der Thiosulfatlösung. Der Zusatz von Chlorammonium wirkt bei Bädern sehr hoher Konzentration (14%) sogar verzögernd. Bei Zusatz von Ammoniak liegen die Verhältnisse sehr verwickelt, da Veränderungen in der Konzentration des Natriumthiosulfates, in der Temperatur und in der Menge des zugesetzten Ammoniaks nicht in gleichem Sinne wirken. Der sogenannte „Fixierschleier" wird durch zu starke Bäder oder durch Belichtung während des Fixierens hervorgerufen. Bei Anwendung von Calcium-, Kalium- und Ammoniumthiosulfat ergeben sich andere Konzentrationen für die Optima gegenüber Natriumthiosulfat. Auch die Verwendung der verschiedenen Sulfocyanide erfordert verschiedene Konzentrationen. Durch Mischen von Natriumthiosulfat mit Ammoniumsulfocyanid läßt sich ein brauchbares Schnellfixiersalz herstellen (Phot. Ind. **1915.** 165; Phot. Wochenbl. **1915.** 149). — Nach M. P. Mercier wird bei Anwendung von Ammoniumthiosulfat die Fixiergeschwindigkeit durch Licht nicht herabgedrückt (Phot. Ind. **1915.** 132). — H. Schmidt stellte systematische Versuche über die Verwendung neutraler, saurer und härtender Fixier- und Schnellfixierbäder an (Phot. Chron. **1915.** 41) und untersuchte die Abhängigkeit der Fixierdauer von der Konzentration dieser Bäder (Phot. f. Alle **1914.** 480; Phot. Wochenbl. **1915.** 100). — E. J. Wall, Angaben über zweckmäßiges Fixieren (Photo-Era **1916.** 120; Phot. Ind. **1916.** 336). — A. Lamm, Saure Fixierbäder (Phot. Rundsch. **52.** 223). — Fixierbäder und Schnellfixierbäder im Positivprozeß (Phot. Chron. **1916.** 181). — Verschiedentlich wurde für besondere Fälle ein alkalisches Fixierbad an Stelle des sauren empfohlen, da das letztere bei starker Ausnutzung das spätere Verderben der Platten begünstigt (Brit. Journ. of Phot. **1916.** 489; Phot. Ind. **1916.** 652). — H. Schmidt studierte die Wirkung der grünen und violetten Chromalaunlösung im Fixierbad und fand, daß beim Zusatz zum sauren Fixiernatron die violette Modifikation allmählich in die grüne übergeht, der er eine weniger härtende Wirkung zuschreibt (Phot. Ind. **1915.** 332). — Härtungsfixierbad mit Chromalaun und Bi-

sulfit (Wien. Mitt. **20.** 312 u. 407). — Von G. Smee wurde der Zusatz von Magnesiumsulfat zur Fixiernatronlösung empfohlen, um zu vermeiden, daß das Negativ zu stark angegriffen wird (Brit. Journ. **1914.** 499; Phot. Wochenbl. **41.** 61). — Nach Lüppo-Cramer kann ein magnesiumsulfathaltiges Fixierbad, abgesehen von der bekannten härtenden Wirkung der Sulfate, in chemischer Hinsicht gegenüber den gebräuchlichen Bädern von keiner besonderen Bedeutung sein (Phot. Ind. **1915.** 271; vgl. hierzu auch Phot. Ind. **1915.** 24 und Wien. Mitt. **20.** 436). — Ferrocyankalium bewährte sich nach einer von N. Sulzberger ausgearbeiteten Methode als Fixiermittel (Bildung von Ferrocyansilber) für Auskopier- und Gaslichtpapiere. Ein Vorteil gegenüber Thiosulfat soll in der kürzeren Wässerungszeit liegen (Phot. Rundsch. **52.** 194; Phot. Wochenbl. **42.** 5; Atelier d. Phot. **1915.** 45; Wien. Mitt. **21.** 30). — Eine Kritik der Sulzbergerschen Arbeit findet sich Phot. Corr. **52.** 355. Die zugrunde liegende Beobachtung ist darnach von Talbot im Jahre 1839 gemacht. — R. Ed. Liesegang fixierte Auskopierpapiere mit Thiosinamin. Alkoholzusatz zur wässerigen Lösung ermöglichte die Herstellung haltbarer 10%iger Lösungen (Phot. Rundsch. **52.** 231). — Nach D.R.P. 57^b. 265819 der A.-G. für Buntpapiere und Leimfabrikation in Aschaffenburg wird der Ausnutzungsgrad photographischer Fixierbäder mittels eines emulsionierten Papieres geprüft, dessen Untergrund gefärbt, mit einer Metallschicht versehen oder mit farbigen oder schwarzen Zeichen bedeckt ist (Chem. Zentralbl. **1913.** II. 1638; Eders Jahrb. **28.** 355). — Ausnutzungsgrenzen des neutralen, des bisulfithaltigen und des alaunhaltigen Fixierbades (Atelier d. Phot. **1916.** 47). — Nach im Kodak-Laboratorium angestellten Versuchen über die Entfernung des Fixiernatrons aus photographischen Schichten hängt diese sehr von der Bewegung des Wassers ab. In den Grenzen von 18—21° Cels. ist die Geschwindigkeit des Auswässerns von der Temperatur praktisch unabhängig. In fließendem Wasser ist die Schicht in 10 Minuten praktisch frei von Fixiernatron (Phot. Rundsch. **53.** 69). — A. Palme bediente sich bei der Prüfung auf genügendes Auswaschen von Natriumthiosulfat der Quecksilberchloridmethode (Americ. Phot. **15.** 501; Phot. Wochenbl. **1915.** 182; Wien. Mitt. **21.** 95). — Über Eosin als Indikator für genügendes Auswaschen vgl. Wien. Mitt. **20.** 151. — Ferner Joh. Gädicke. Rationelles Auswaschen des Fixiernatrons (Wien. Mitt. **21.** 2). — Auswaschen der Negative (Phot. Chron. **1916.** 181). — Auswaschen von Papierbildern (Atelier d. Phot. **1916.** 56). — Über Fixierstrukturen, die ihre Ursache in zu dicker Schicht oder in zu starker Ausnutzung, geringer Konzentration und niedriger Temperatur des Fixiernatrons haben, machte Lüppo-Cramer nähere Mitteilungen (Phot. Ind. **1916.** 258; Phot. Rundsch. **52.** 5). — Unfixierte Negative werden zwecks späterer Fixierung gegen Tageslicht unempfindlich gemacht durch Behandeln mit bromkaliumhaltiger Alaunlösung, die mit Essigsäure angesäuert ist (Camera Craft **1915.** 64; Phot. Wochenbl. **41.** 64). — Über die bekannte silberlösende Eigenschaft des Fixierbades bei Zutritt von Luft vgl. Bull. of Phot. Nr. 371. 304; Phot. Ind. **1915.** 24.

IX. Verstärken.

1. Quecksilberverstärkung.

Nach Bartlett erhöht ein Chlorbad nach dem Bleichen mit Quecksilberchlorid sehr die Haltbarkeit der Platte (Bull. of Phot. **1916**. Heft 467. 67; Phot. Ind. **1916**. 623; Phot. Rundsch. **53**. 189). — Bennet erhielt eine verschiedenfarbige Quecksilberverstärkung dadurch, daß er die Bilder zunächst in einer Mischung aus Ferricyankalium mit Bromkalium bleichte. Die Konzentration der Salze beeinflußt hierbei die Farbe (Rev. Phot. du Sud-Est **1913**. 748; Phot. Wochenbl. **41**. 29). — Die Verstärkungsmethoden mit Jodquecksilber nach Lumière und Seyewetz einerseits und W. Piper andererseits wurden Phot. Rundsch. **53**. 138 einander gegenüber gestellt. — R. Namias benutzte Jodquecksilber in Natriumsulfit gelöst. Die Behandlung kann nicht wiederholt werden. Die so erhaltene Dichte entspricht etwa derjenigen, die man erhält, wenn man eine doppelte Verstärkung mit Sublimat bei jedesmaliger Schwärzung mit Entwickler anwendet. Sehr große Dichten erhält man bei Bleichung mit Quecksilberchlorid, Schwärzung mit Entwickler und nachfolgendem Jodquecksilberbad (Eders Jahrb. **28**. 105). — Kombinierte Quecksilberverstärkung und Goldtonung für Bromsilberpapiere nach Namias (Phot. Rundsch. **53**. 109). — Verschiedene Arten der Herstellung von Quecksilberjodidlösungen werden beschrieben Brit. Journ. of Phot. **1916**. 230, vgl. auch den Aufsatz von W. Piper, ebenda S. 248; Wien. Mitt. **21**. 247; Phot Corr. **53**. 345. — Quecksilberverstärkung vor dem Fixieren zur Bildung eines feineren Niederschlages und eines sepiabraunen Tones (The Camera **1916**. 60; Phot. Ind. **1916**. 140). — Die Eigenschaften der Quecksilber- und Uranverstärkung und die weitere Verarbeitung der damit behandelten Platten (Brit. Journ. of Phot. **1915**. 570; Phot. Ind. **1915**. 647). — Ansatz für den Jodquecksilberverstärker (Phot. Ind. **1915**. 776). — Der Zusatz eines Tropfens Wasserstoffsuperoxydlösung zur Quecksilberverstärkerlösung zum Zweck der Zerstörung des Thiosulfates soll die Verstärkung beschleunigen und gleichmäßig verlaufen lassen (Camera Craft **1914**. 508; Phot. Wochenbl. **41**. 100). — Weitere für die Haltbarkeit der mit Quecksilber verstärkten Negative erforderlichen Bedingungen wurden Phot. Rundsch. **53**. 133 erörtert. — Einfluß der Oxydationsprodukte des Entwicklers auf die Quecksilberverstärkung (Phot. Rundsch. **52**. 195). — Ungleichmäßigkeiten bei der Quecksilberverstärkung (Phot. Chron. **1915**. 316).

2. Verstärkung durch Bleichen und Wiederentwickeln.

Eine von Desalme angegebene Verstärkung, die darauf beruht, daß das Negativ mit Kupfersulfat und Kochsalz gebleicht und darauf mit zinnsaurem Natrium geschwärzt wird, wurde von Namias weiter ausgearbeitet (Eders Jahrb. **28**. 351). — Verstärkung der mit Kupfersulfatbromkalium gebleichten Negative mit Silbernitratlösung (Phot. Ind. **1915**. 756; Phot. Corr. **53**. 114). — Verstärkung mit Kupferbromid (Phot. Wochenbl. **42**. 54). — Carnegie und Piper wiesen darauf hin, daß

beim Verstärkungsprozeß mit Bleichung und Rückentwicklung das Negativ um so kräftiger wird, je verdünnter die Salzsäurelösung im Bichromatbade ist. Zur Wiederentwicklung eignet sich Amidol (Phot. Rundsch. **53**. 179; Phot. Chron. **1916**. 381). — T. H. Greenall empfahl bei der Chromverstärkung von Diapositiven als Rückentwickler Brenzkatechin, Amidol und Hydrochinon (Phot. Rundsch. **53**. 130; Phot. Corr. **53**. 277). — Abschwächen und Verstärken mit Hilfe der Chromatbleichung beschrieb auf Grund der W. Piperschen Vorschriften H. Hirschstein (Phot. Ind. **1916**. 527). — H. G. Moberly (Bull. of Phot. Philadelphia) beschrieb die Chromverstärkung bei nachfolgender Entwicklung mit Ortol (Phot. Rundsch. **53**. 29). — Verstärkung mittels Bleichung durch ein Chromatsalpetersäurebad und nachfolgender Entwicklung (Wien. Mitt. **20**. 312). — Über Bichromatbleichung und Wiederentwicklung vgl. auch Wien. Mitt. **20**. 511.

3. Verschiedenes.

Versuche von R. E. Crowther über das Chromatverstärkungsverfahren führten zu dem Ergebnis, daß die Verstärkung auf der Bildung des braunen Niederschlages einer kolloiden Chromverbindung beruht, die entweder eine Adsorptionsverbindung von Chromsäure oder eine solche von Bichromat mit basischem Chromhydroyd zu sein scheint (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 817; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 974; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 523). — Die Edersche Verstärkungs- und Abschwächungsmethode modifizierte W. Piper durch Anwendung eines stark bromkaliumhaltigen Rodinalstandentwicklers nach dem Bleichen, um eine bessere Überwachung des Wiederentwickelns zu ermöglichen (The Photogr. Journ. of Amer. **1916**. 215; Phot. Ind. **1916**. 575). — Findlay. Der Ozobromprozeß als Verstärkung (Wien. Mitt. **1915**. 47). — R. Ed. Liesegang empfahl von stark unterbelichteten iNegativen über ein Diapositiv ein Duplikatnegativ herzustellen, das mt Hydrochinonnatriumacetat rot entwickelt wird (Phot. f. Alle **1915**. 314; Phot. Wochenbl. **42**. 15). — A. Lux. Verstärkung durch Anwendung der Umkehrmethode bei der Entwicklung (Atelier d. Phot. **1915**. 59). — Metolsilberverstärker mit Gummi arabicum-Zusatz nach Lüppo-Cramer (Wien. Mitt. **21**. 255). — Die bekannte Namiassche Methode der Verstärkung und Abschwächung, beruhend auf dem Schutz der Schatten und Halbtöne durch Vorchlorierung, wurde von O. Mente neu empfohlen (Atelier d. Phot. **1915**. 2). — Neue Photographische Gesellschaft Berlin-Steglitz. Verfahren zum Tonen und Verstärken photographischer Bilder (Österr. Pat. 64817). — Schwefeltonung als Verstärkung für Platten (Wien. Mitt. **1915**. 374).

X. Abschwächen.

1. Direkte Methoden.

Die rein praktischen Versuche Schenkkans bilden eine Ergänzung und in vielen Fällen eine Bestätigung der bekannten Stengerschen Befunde bei der Persulfatabschwächung (Zeitschr. f. Reproduktionstechnik

18. Nr. 8; Phot. Rundsch. **53.** 190). — Der Gebrauch des Persulfatabschwächers (nach Bull. of Phot. Philad.; Phot. Rundsch. **53.** 38). — Abschwächen mit essigsaurer Permanganatlösung nach Namias (Phot. Ind. **1916.** 380). — Nach N. Deck wirken Mischungen von Permanganat mit Persulfat proportional abschwächend. Die plötzlich einsetzende Wirkung des Persulfates wird vermieden und die Lösung ist weniger empfindlich gegen Störungen in der Schicht infolge Härtung und Fixiernatrongehalt (Phot. Rundsch. **53.** 236; Phot. Ind. **1916.** 641 u. 763; Photo Era **1916.** 113). — Ferrioxalatabschwächer für Bromsilber- und Gaslichtpapiere (Phot. Chron. **1915.** 243). — Nach Forestier eignet sich eine frisch hergestellte Mischung von Ammoniumkupferchlorid mit Fixiernatron für lokale Abschwächung (Zentralbl. f. Röntgenstrahlen **1915.** 308). — Abschwächung durch ein Chromatsalpetersäurebad (Wien. Mitt. **20.** 312). — Nach A. Schuller ist die Eigenschaft des Hakopapieres, hart zu kopieren, darauf zurückzuführen, daß das Bild infolge der Anwesenheit von vanadinsauren Salzen während des Fixierens in der Schicht abgeschwächt wird (Phot. Rundsch. **50.** 285; Eders Jahrb. **28.** 363). — D. Ireland empfiehlt die Überführung photographischer Negative in Eisenblaubilder zum Zwecke der Kontrastverminderung (Amateur Photographer **1913.** 358; Eders Jahrb. **28.** 351). — Die im Brit. Journ. of Phot. **1916.** 511 (vgl. auch Phot. Ind. **1916.** 763) empfohlene Abschwächungsmethode mit Hypochlorit scheint auf einer mechanischen Bearbeitung der von Hypochlorit angegriffenen Gelatineschicht zu beruhen. — Odlard gab an, daß mit Schwefel getonte Bilder der Abschwächung mit saurem Kaliumpermanganat zugänglich sind, wobei die Abschwächung mit Thiosulfat unterbrochen werden kann (Camera Craft **1915.** 464; Phot. Wochenbl. **42.** 69).

2. Indirekte Methoden.

Durch teilweises Bleichen in Kupfersulfatchlornatriumlösung, Lösen des übrig gebliebenen Silbers in Permanganat und Entwicklen des Chlorsilbers erreichte R. Namias eine Abschwächung, die das Bild weicher macht (Phot. Wochenbl. **41.** 30; vgl. hierzu auch die Arbeiten von Blake Smith: Brit. Journ. of Phot. **1916.** 115; Phot. Corr. **53.** 344). Kontrastreiche Negative mildert R. Namias, indem er chloriert, oberflächlich entwickelt und das tieferliegende Chlorsilber in Natriumsulfit fixiert. Auf diesem Wege werden nur die Lichter abgeschwächt, während die an der Schichtoberfläche liegenden Halbtöne in den Schatten erhalten bleiben (Eders Jahrb. **28.** 99; Bull. Franç. **1914.** 100; Phot. Wochenbl. **41.** 13). — Auch in Wien. Mitt. **20.** 45 wird die Abschwächung kontrastreicher Negative durch oberflächliche Chlorkupferbleichung, Herauslösen der nicht chlorierten Bildsubstanz mit Persulfat und nachträgliche Entwicklung empfohlen. — Das Ausgleichen von Tonwerten zu dicht entwickelter Platten wird nach dem Verfahren von P. H. Palmer durch Ausbleichen mit Kupfersulfatkaliumbromid, und durch nachfolgendes Entwickeln und Fixieren erreicht (Phot Ind. **1915.** 756). — Auch O. Kühn erzielt durch Bleichen in Kupferbromid und Wieder-

entwickeln einen persulfatartigen Effekt (Wien. Mitt. **21.** 219). — Verschiedene Vorschriften über Abschwächung durch Ausbleichen in Kupfersulfat, Kochsalz und Wiederentwickeln finden sich Wien. Mitt. **20.** 119; Phot. Chron. **1915.** 182; Phot. Ind. **1915.** 305. — Getrennte Abschwächung durch Bleichen und nachfolgendes Fixieren für Bromsilberdrucke wurde Phot. Rundsch. **51.** 214; Camera Craft **15.** 378; Phot. Wochenbl. **42.** 22 empfohlen. — L. Helf erzielte eine persulfatartige Wirkung zu harter Negative dadurch, daß er das mit Bichromat sensibilisierte Negativ von der Schichtseite her bis zu einem gewissen Grade belichtete. Es soll hierbei durch die Lichtwirkung vorzugsweise eine Gerbung der an der Oberfläche liegenden, wenig gedeckten Bildteile eintreten, wodurch diese gegen eine nachfolgende Behandlung mit Farmerschen Abschwächer geschützt werden. Lüppo-Cramer wies aber darauf hin, daß nach Howard-Farmer die Imprägnierung einer silberhaltigen Gelatineschicht mit Bichromat auch bei Lichtausschluß eine vollkommene Gerbung gerade der silberhaltigen Stellen zur Folge hat. Auch die von L. Helf angenommene Wirkung einer Gerbung auf die Diffusion beim Behandeln mit Abschwächer hält Lüppo-Cramer für überschätzt (Phot. Ind. **1915.** 350 u. 375). — Das von A. Verständig veröffentlichte Verfahren beruht nach O. Mente darauf, daß das Negativ mit Bichromat sensibilisiert, von der Glasseite her belichtet und mit Farmerscher Lösung behandelt wird. Die gehärteten Lichter des Negativs stoßen diese Lösung ab und bleiben bestehen. Es wird ein persulfatartiger Effekt erreicht (Atelier d. Phot. **1915.** 4). — In Brit. Journ. of Phot. **1916.** 113 werden verschiedene bekannte Abschwächungsmethoden im Zusammenhang besprochen, u. a. die Wirkung des Natriumchloridzusatzes zu Farmers Lösung und Ammoniumpersulfat-Abschwächer und verschiedene Persulfateffekte, die mit Eisen- und Ammoniumsulfocyanidabschwächer und mit Farmers Lösung zu erreichen sind (nach Phot. Ind. **1916.** 514).

XI. Sensitometrie, Schwärzungsmessung und Photometrie.

1. Sensitometrie.

Eingehende Versuche J. Rhedens ergaben, daß durch angemessene Vorbelichtung Lichteindrücke sichtbar gemacht werden können, die sehr bedeutend unter dem Schwellenwerte liegen. Die größte Leistungsfähigkeit der Platte in bezug auf die Wiedergabe lichtschwacher Details tritt bei einer Vorbelichtung ein, die etwa dreimal größer wie der Schwellenwert ist. Durch eine derartig abgestimmte Vorbelichtung kann die Leistungsfähigkeit der Emulsion um 3—4 Scheinergrade erhöht werden (Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 33). — Jolly fand, daß Temperaturschwankungen die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine beeinflussen, ohne aber dabei eine Gesetzmäßigkeit feststellen zu können. Bei sehr starker Temperaturerniedrigung wird die Farbenempfindlichkeit für Blau und Violett schwach, für Grün, Gelb und Orange stark in negativem Sinne beeinflußt. Die angewandten Temperaturunterschiede kommen praktisch nicht in Frage (Bull. of Phot. Philadelphia Nr. **436.** 713; Phot. Rundsch.

53. 108; Phot. Ind. **1916.** 337). — H. Schmidt veränderte die Temperatur photographischer Platten während der Belichtung zwischen $+60^0$ und -42^0 C. und konnte kaum eine Empfindlichkeitsschwankung beobachten. Das Resultat ist für Aufnahmen aus Flugzeugen bemerkenswert (Phot. Ind. **1915.** 332; Phot. Rundsch. **52.** 161; Phot. Corr. **53.** 212). — In teilweisem Widerspruch hierzu stehen die Angaben von R. J. Wallace, der die Plattenempfindlichkeit bei Feuchtigkeit, übertriebener Hitze und Kälte studierte. In destilliertes Wasser getauchte Platten haben eine Empfindlichkeit von 0,517 der trockenen. Zwischen 50^0 und 100^0 C. tritt zunehmender Schleier auf. Von 0—20 Kältegraden fällt die relative Empfindlichkeit langsam bis auf 45 % (Bull. Soc. Franç. **14.** 103; Phot. Wochenbl. **41.** 13). — A. Odencrantz unterschied bei den verschiedenen Systemen der Sensitometrie: kontinuierliche Zeitskalen, kontinuierliche Intensitätsskalen, intermittente Zeitskalen und intermittente Intensitätsskalen. Die Fehlerquellen dieser verschiedenen Systeme wurden einzeln diskutiert (Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 69). — K. Schrott empfahl einen Empfindlichkeitssucher nach metrischen Maßen. Es werden nach einer einfachen, genau beschriebenen Methode auf den Platten keilförmig geschwärzte Flächen erzeugt, die auf Ausdehnung und Dichte hin ausgewertet werden (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 223; Phot. Ind. **1915.** 269). — Von K. Schrott wurde ferner angeregt, die Plattenempfindlichkeit allgemein auf Meter-Sekunden-Hefnerkerzen zurückzuführen (Atelier d. Phot. **1915.** 38). — Eine mehr den praktischen Zwecken angepaßte Empfindlichkeitsbestimmung schlägt E. Stenger vor. Der Angabe in Scheinergraden zieht er den Vergleich von Scheinerskalenfeldern des geradlinigen Abschnittes der Gradationskurve vor, da dieser mit der empirischen Bestimmung auf rein praktischem Wege besser übereinstimme. Der Vergleich der Skalenfelder des geradlinigen Abschnittes wird nach einer Kopiermethode ausgeführt (Eders Jahrb. **28.** 112). — Eine Abänderung des Scheinerschen Sensitometers nach K. Kieser ermöglicht die gleichzeitige Prüfung von acht Versuchsstreifen. Die Belichtung wird bei feststehender Scheibe und rotierenden Kassetten vorgenommen. Die Versuchsanordnung wurde zur Selbstherstellung angegeben (Phot. Corr. **53.** 149). — Die von H. Lux bei seinen Untersuchungen der künstlichen Lichtquelle mittels Sektorenphotometers getroffenen Versuchsanordnungen sind auch für die Sensitometrie photographischer Platten von großem Interesse (Phot. Corr. **52.** 303). — Eine neue Tabelle und Formeln zur Umrechnung verschiedener Sensitometriesysteme wurden von K. Karpinsky angegeben. Dabei wird als einheitliche Empfindlichkeitsbezeichnung die zehnfache relative Lichtempfindlichkeit als „Eder-Grade“ vorgeschlagen (Wien. Mitt. **21.** 119). — Von A. Schuller wurden weitere Bestimmungen der Lichtempfindlichkeit und Gradation an Auskopierpapieren ausgeführt (Phot. Rundsch. **50.** 279; Eders Jahrb. **28.** 363). — A. Cobenzl benutzt für die einfache vergleichende Bestimmung der Lichtempfindlichkeit eine Testplatte, deren Herstellung er beschreibt (Atelier **1915.** 61).

2. Schwärzungsmessung.

E. Kron ging bei seinen Untersuchungen über den weiteren Ausbau des Schwarzschildschen Gesetzes von den Kurven konstanter Schwärzung aus. Als einfacher mathematischer Ausdruck für das Schwärzungsgesetz wird die Formel $S = \chi(s)$; $s = t\psi(J)$ aufgestellt, wobei ψ eine für jede Plattensorte charakteristische Funktion bedeuten und s als Maß der latenten Schwärzung aufgefaßt werden kann. Besonderes Interesse verdienen in dieser Arbeit die Hinweise auf photographisch-photometrische Meßmethoden (Eders Jahrb. **28**. 6). — Bei weiteren Versuchen über den Einfluß der Wellenlänge des Lichtes auf den Verlauf der Schwärzungskurve stellte E. Kron fest, daß für die Schwarzschildsche Regel $S = \varphi(J \cdot t^p)$ der Exponent von der Wellenlänge zwischen 490 und 390 $\mu\mu$ unabhängig ist (Publ. d. Astrophysik. Observatoriums zu Potsdam 1913. **67**. 6). — F. Renwick zeigte eine Methode, nach der es möglich ist, nach dem Studium einer auf Glas aufgetragenen Emulsion zu bestimmen, welche Tonabstufungen dieselben auf rein weißem Papier ergeben wird. Er konstruierte die Kurve, die das Verhältnis der Kontaktdichtigkeit zur Reflexionsdichtigkeit einer Emulsion anzeigt. Mit Hilfe derselben kann die Kopierkurve entworfen werden, die irgendeine auf weißem Barytpapier ausgebreitete Emulsion ergeben wird, unter der Voraussetzung, daß der Verlauf ihrer gewöhnlichen bis zu einer Dichte von ungefähr 1,2—1,3 sich erstreckenden charakteristischen Kurve bekannt ist (Eders Jahrb. **28**. 122). — Derselbe Forscher prüfte die Schwärzungsdifferenzen, die sich beim Messen der Dichte eines Silberbildes einmal im durchfallenden Lichte und sodann in optischem Kontakt oder mit Luftzwischenschichten, auf eine Opalplatte gepreßt, ergeben (Brit. Journ. of Phot. **53**. 203). — E. J. Wall wies auf die Ablesungsfehler hin, die sich bei der Prüfung von Entwicklungspapieren nach der Scheinerschen Methode und der Auswertung der Dichtigkeiten nach Martens ergeben, und empfahl für diesen Zweck das Prinzip von Claudets Photographometer (Eders Jahrb. **28**. 129). — Von E. Goldberg wurde eine einfache Umänderung des Martensschen Schwärzungsmessers beschrieben, die gestattet, eine starke, rein diffuse Beleuchtung zu erzielen, so daß noch Dichten bis 3,0 ohne Schwierigkeiten gemessen werden können. Die Abänderung besteht in dem Ersatz eines im Inneren des Tisches befindlichen Prismas durch eine kleine Glühlampe und der zur Beleuchtung dienenden Mattscheibe in dem äußeren Tubus durch ein Stück weißes Papier (Hauptvers. d. Ver. Deutsch. Chem. Leipzig 1916; Phot. Ind. **1916**. 666). — Über die Dichtebestimmung photographischer Platten mit Hilfe des Mikrophotometers von H. Buisson und Ch. Fabry wurde berichtet Ann. d. Phys. **37**. 1203; Compt. rend. **156**. 389; Eders Jahrb. **28**. 323. Die Dichte der auszumessenden Platte wird durch Verschieben eines photographischen Keiles verglichen. — Das von P. P. Koch angegebene registrierende Mikrophotometer (Ann. d. Phys. **39**. 705) wurde von A. Callier beschrieben (Brit. Journ. of Phot. **1913**. 951). — Der nach den Angaben von L. Bloch bei Fr. Schmidt und Haensch in Berlin hergestellte Farbmesser hat auch für die Dichte-

bestimmung photographischer Platten und Papiere in Schwarz-Weiß, und Bunttechnik Interesse (Phot. Corr. **53.** 390). — J. Pennarz. Vorrichtung zum oberflächlichen Schätzen der Dichte von Negativen durch Vergleich mit einem Musternegativ (D.R.P. 290514). — R. Leumann. Vorrichtung zum Bestimmen der Dichte photographischer Negative (Öster. Pat. 60305). — B. Fessenkoff. Über das Gesetz der Lichtreflexion durch matte Flächen (Compt. rend. **158.** 1271). — In seinen Leitsätzen zur Herstellung eines rationellen Farbatlasses unterscheidet W. Ostwald an jeder vorgelegten Farbe die drei Bestimmungsstücke Helligkeit, Farbton und Reinheit. Jede Farbe ist durch eine Gruppe von 3 Buchstaben (He, Fa, R) zu bezeichnen. Farbe, Ausgiebigkeit und Deckkraft werden von der Korngröße beeinflußt. Die Ausführungen berühren auch die Theorie der Schwärzungsmessung photographischer Platten (Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** 182; Kolloid-Zeitschr. **16.** 1). — Vgl. auch L. Bloch. Die Körperfarben in zahlenmäßiger, graphischer Darstellung (Journ. f. Gasbeleuchtung **58.** 171).

3. Photometrie.

Nach neueren Versuchen J. M. Eders kommt den reinen Quecksilbersalzen in Form des Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalatgemisches eine namhafte, bei starken Lichtquellen zur Aktinometrie der ultravioletten Strahlen gut verwertbare Lichtempfindlichkeit zu, die nicht durch die Abwesenheit von Ferrisalzen verursacht, sondern der Lichtempfindlichkeit der Quecksilbersalze an und für sich zuzuschreiben ist (Eders Jahrb. **28.** 60; Phot. Corr. **52.** 101). — Auch Quecksilberjodid zeigt bei Abwesenheit von Eisen die ihm eigentümliche, bekannte Lichtempfindlichkeit. — Steadman legte seinem System der Photometrie diejenige Lichtempfindlichkeit zu Grunde, die bei Verwendung der Öffnung 1 und bei einer Exposition von 60 Sekunden eine lichtempfindliche Substanz eben noch sichtbar beeinflußt. Diese Einheit nannte er Aktino. Die in dieser Definition fehlende Umgrenzung des lichtempfindlichen Körpers führte zur Diskussion der charakteristischen Kurve, der Latitude, des Entwicklungsfaktors und des Gesetzes von dem konstanten Verhältnis der Dichtigkeiten, die z. T. an ältere bekannte Arbeiten anschließt (Aus der Sitzung der Amerik. Beleuchtungstechn. Gesellschaft nach Phot. Ind. **1915.** 144). — Das Verfahren von A. E. Weber bei der Anwendung eines rotierenden Sektors zur Photometrie eignet sich besonders für ultraviolettes Licht. Für sehr geringe Lichtintensitäten ist die Methode ungeeignet. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es möglich, durch wenige Aufnahmen auf eine Platte die zur Photometrie ganzer Spektra erforderlichen Daten zu erhalten (Ann. d. Phys. **45.** 801; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 116). — Die für Kopierzwecke gebräuchlichen Photometer von Talbot-Sawyer, Vogel, Wynne und Hochheimer wurden beschrieben und aufeinander bezogen in Phot. Rundsch. **52.** 174. — Von Baillaud wurde die Methode der Farbenskala bei der photographischen Photometerie nach Ausführung und Genauigkeit untersucht (Ann. d. Phys. **5,** 131). — Die Grundlagen der objektiven Photometrie

wurden in ausführlichen Darlegungen besprochen von H. E. Ives (Phot. Ind. **1916.** 5). — Vgl. ferner: F. P. Defregger. Über ein von H. Th. Simon angegebenes Spektralphotometer für Ultraviolett (J. A. Barth, Leipzig). — Fr. Eckert und R. Pummerer. Photographische Spektralphotometrie der Absorptionsspektren von Farbstoffen (Zeitschr. f. physik. Chem. **87.** 599).

XII. Optische Sensibilisierung.

1. Theorie der Sensibilisierung.

Nach K. Mees gilt wie für den photoelektrischen Effekt so auch für Bromsilberemulsionen, daß das Licht eine Schwingungszahl oberhalb eines gewissen kritischen Wertes haben muß, wenn überhaupt eine Wirkung eintreten soll. Die Anpassung der Emulsion an andere Werte geschieht mittels der Sensibilisierung (Phot. Ind. **1915.** 297). — Eine weitere Reihe von Aufklärungen über die Theorie der Sensibilisierung verdanken wir den kolloidchemischen Studien Lüppo-Cramers. Die Ursache der Schleierbildung durch Farbstoffe einwandfrei festzustellen, ist noch nicht gelungen. Der genannte Forscher wies auf die Möglichkeit hin, daß die Koagulation des kolloiden Silbers durch basische Farbstoffe (wie Isocyanine) dabei eine Rolle spiele. Als praktische Folgerung aus den eingehenden Untersuchungen ergab sich die Forderung, zur Vermeidung des Schleiers bei der Herstellung von Isocyaninbadeplatten ein Übermaß von Farbstoffen und ausgedehntes Baden zu vermeiden. Als Entwickler sind saurer Amidolentwickler und Metolsoda zu bevorzugen. Für langsame Hervorrufung kommen Glycin und Pyrogallol in Betracht (Phot. Rundsch. **53.** 221). — Saurer Amidolentwickler zerstört im ersten Entwicklungsstadium nicht die Sensibilisierung, sondern drückt gegenüber anderen Entwicklern nur die Gesamtempfindlichkeit besonders stark herab (Phot. Rundsch. **53.** 118). — Im weiteren Verlaufe seiner Studien über die Verschleierung panchromatischer Platten durch Bisulfit glaubt Lüppo-Cramer annehmen zu dürfen, daß Bisulfit auf die Reduktionskeime in der Schicht unter Bildung von Silberbisulfit chemisch einwirkt, dessen Reduktion durch die Isocyanine beschleunigt wird. Diese Beschleunigung wird durch Bildung des Liesegangschen A-Silbers erklärt. Im Zusammenhange hiermit wurde die Bekämpfung der Schleierbildung durch Cyanine mittels Zusatzsensibilisatoren nach H. W. Vogel und A. Miethe besprochen (Phot. Ind. **1916.** 410). — Die Orthochromasie, welche bei den mit Nitrit präparierten feinkörniger Schichten auftritt, wurde auf den Bequerel-Effekt zurückgeführt. Bei direktem Kopieren bildet sich in der Schicht während des ersten Belichtungsstadiums kolloides Silber, und damit ein hervorragender optischer Sensibilisator. Auf Grund früherer Arbeiten wurde auf die große Bedeutung der Feinkörnigkeit und der Gegenwart eines Halogenabsorbens für das Zustandekommen dieses Effektes hingewiesen (Phot. Ind. **1915.** 595). — Die Überlegenheit der Badeplatten über die in der Emulsion gefärbten Platten wurde dadurch erklärt, daß durch das Baden auch die in der Schicht vor-

handenen und der Sensibilisierung schädlichen Haloidsalze entfernt werden. Der reifungswidrige Einfluß der Eosine ist eine Folge der Bildung von Schutzkolloiden. Durch die Gegenwart von Ammoniak in den Sensibilisierungsbädern erfährt das Bromsilber an seiner Kornoberfläche eine Erhöhung seiner Löslichkeit, die eine Anfärbung des Kornes begünstigt. Die Anwesenheit von Rhodansalzen und Sulfit wirkt in entgegengesetztem Sinne. Die Schleierbildung erweist sich abhängig vom Charakter des Farbstoffes (Grad der Schutzwirkung) und dem Reifungsgrade der Emulsion (Phot. Ind. **1916**. 79). — Gleichzeitige Anwessenheit von Sulfit, besonders bei Amidol, hebt die verschleiernde Wirkung eines Gemisches von Sulfit und panchromatisch sensibilisierenden Farbstoff (Cyanin) auf. Es zeigte sich ferner, daß der Gehalt des Amidolentwicklers an saurem Bisulfit die optische Sensibilisierung an sich nicht zerstört, vielmehr setzt gerade diese Entwicklerlösung nach Art aller Halogenabsorbentien die Empfindlichkeit des Bromsilbers gegen alle Lichtgattungen herab (Phot. Ind. **1916**. 323; Phot. Corr. **53**. 379). — Die Verminderung der optischen Sensibilisierung durch überschüssige Haloidsalze in Bromsilberkollodium beruht auf einer Herabsetzung der Allgemeinempfindlichkeit. Die Empfindlichkeit vermindert sich bei mehrstündigem Stehen unter Kornvergröberung, was sehr bemerkenswert ist (Kolloid-Zeitschr. **18**. 18; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 916). — Die Versuchsergebnisse M. Volmers über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Leitvermögens von der Wellenlänge am roten Quecksilberjodid stimmen qualitativ mit den Befunden Lüppo-Cramers über die spektrale Verteilung der photochemischen Empfindlichkeit von Quecksilberjodidemulsionen überein (Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**. 152). — Es gelang Lüppo-Cramer nicht, eine optische Sensibilisierung des Bromsilbers durch Anfärben mit Berliner Blau festzustellen (Kolloid-Zeitschr. **17**. 139).

2. Sensibilisatoren.

Neue Versuche J. M. Eders lassen erkennen, daß für Rot bis Infrarot das ammoniakalische Dicyanin A und auch Dicyanin am wirksamsten ist. Mit ammoniakalischem Dicyanin wird ein breiteres Band erhalten, das nicht ganz so weit nach Infrarot, aber weiter nach Orange zu reicht. Von der Grenze des Infrarot und Dunkelrot bis über Gelb wirkt Pinachromblau günstig. Pinaverdol ist ein guter Sensibilisator von Gelb über Grün im Anschluß an Blau und Violett. Diese Kombination erschließt das ganze sichtbare Spektrum einschließlich des Infrarot, bis λ 850 oder 890 $\mu\mu$. In der Originalarbeit sind weitgehende Angaben gemacht (Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien II^a. **123**. 23 und **124**. 10 S.; Chem. Zentralbl. **1915**. I, 1046 u. II. 870; Fortschr. d. Chem. **12**. 19; Phot. Corr. **52**. 271). — Von J. M. Eder wurden auch die sensibilisierenden Wirkungen alkoholischer Extrakte von Pflanzenfarbstoffen auf Bromsilberkollodium untersucht. Geprüft wurden Efeu, wilder Wein, Rote Rüben, Roter Phlox, Schwarze Ribiseln, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Kurkuma, Alkanna, Roter Fliegenschwamm, Roter Täubling. Die Sensibilisierungsmaxima können zur Charakterisierung der Pflanzen-

farbstoffe dienen (Phot. Corr. **53.** 118; Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien IIa. **124.** 16 S.; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 888). — E. König wies auf die besonders gute Eignung der ungereiften Emulsionen für die Sensibilisierung hin, sowie darauf, daß sich Koch- und Ammoniakemulsionen gleich gut mit Cyaninen sensibilisieren lassen, während die Kochemulsionen von den Ammoniakemulsionen nach der Sensibilisierung mit Eosinen an Farbenempfindlichkeit weit übertroffen werden. Dieser Effekt ist mit der sauren bzw. basischen Natur der Farbstoffe in Beziehung zu bringen (Phot. Rundsch. **52.** 125). — Derselbe Forscher unterwarf die von E. Bing in seiner Inauguraldissertation (Techn. Hochschule Berlin) als neu bezeichneten Isocyanine (vgl. mein Referat, diese Zeitschr. **15.** 88) einer Kritik und stellte deren Idensität mit den bereits bekannten Isocyaninen fest (Phot. Corr. **52.** 298 und **53.** 162). — Über die Anwendung von Dicyanin als Rotsensibilisator vgl. Wien. Mitt. **20.** 86. — Die Eigenschaft der infraroten Strahlen, durch die Atmosphäre kaum zerstreut oder geschwächt zu werden, wurde von G. Michaud und J. F. Tristan benutzt, um mit Hilfe dieser Strahlen Fernaufnahmen über 13—25 Kilometer herzustellen. Sie arbeiteten mit einem Filter, das alle kurzwelligen Strahlen abblendete und fanden in Alizarinblau S in Verbindung mit Silbernitrat einen vorzüglichen Infrarotsensibilisator (Phot. Ind. **1915.** 371; Phot. Corr. **52.** 326; Phot. Wochenbl. **41.** 166; Phot. Rundsch. **52.** 143). — Bei nassen Kollodiumplatten hat sich nach den Angaben von Wilkinson Orthochrom sehr gut bewährt (Eders Jahrb. **28.** 329). — Fluorescein, Eosin, Erythrosin und Rose bengale zeigen nach Masson und Faucon im sichtbaren Spektrum eine breite Absorptionsbande, die sich in der genannten Reihenfolge bei den Farbstoffen nach Rot hin verschiebt. Im Ultraviolett zeigt Fluorescein drei, Eosin eine Bande, während die beiden anderen Sensibilisatoren eine zunehmende Absorption ohne Banden zeigen (Bull. soc. chim. **13.** 217; Ann. d. Phys. Beibl. **37.** 1198). — Untersuchungen von P. A. Dangcard über die Wirkung des Lichtes auf Farbstoffgemische, z. B. von Pinaverdol mit Chlorophyll, führten zu dem Ergebnisse, daß in diesem Falle das Pinaverdol durch die von Chlorophyll absorbierte Energie zersetzt wird (Eders Jahrb. **28.** 268). — In seiner Monographie: „Die orthochromatische Platte und ihre Verwendung" besprach H. Beck die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeiten orthochromatischer Emulsionen (W. Knapp, Halle a. d. Saale). — Nach Brown bietet die Benutzung panchromatischer Platten bei Anwendung eines Gelbfilters gegenüber der Verwendung gewöhnlicher Platten auch bei der Aufnahme monochromatischer Objekte erhebliche Vorteile (Phot. Ind. **1915.** 296). — Praktische Hinweise auf die Herstellung sensibilisierter Badeplatten finden sich Phot. Corr. **53.** 104 und Phot. Rundsch. **53.** 126. — Vgl. ferner P. Hanneke. Zur Photographie mit farbenempfindlichen Platten (Phot. Rundsch. **52.** 167) und die Mitteilungen über die Anwendung panchromatischer Platten bei der Gemäldereproduktion (Phot. Chron. **1916.** 285).

3. Spektrographie.

Ein neuer lichtstarker Spektrograph für das sichtbare Spektrum, der von C. Leiß (Phys. Zeitschr. **14.** 973) beschrieben ist, wurde mit bereits in Gebrauch befindlichen Spektrographen von J. M. Eder verglichen (Eders Jahrb. **28.** 295). — Bei dem von D. A. Goldhammer beschriebenen neuen Verfahren für Spektral- und Polarisationsphotometrie der photographisch wirksamen Strahlen wird das Aufsuchen der Stellen gleicher Helligkeit von Interferenzstreifen und die Bestimmung der Phasendifferenz an diesen besonders berücksichtigt (Phot. Zeitschr. **14.** 388). — Über das von H. Th. Simon angegebene Spektralphotometer für Ultraviolett hat F. P. Defregger berichtet (Diss. Leipzig 1913). — P. P. Koch benutzte für seine Messungen der Lichtintensität von Spektrallinien das Hartmannsche, später sein Photometer (Ann. d. Phys. **39.** 705, s. S. 229). — A. Lux beschrieb die Herstellung einer Farbtafel zur Prüfung ortho- und panchromatischer Platten, die Handhabung der Filter und die Wiedergabe der Farbwerte bei Tageslicht und künstlichem Licht unter Berücksichtigung von Blitzlicht, elektrischem Licht, Gasglühlicht, Quecksilberdampf- und Petroleumlicht. Die beigefügten Farbtafeln sind zu bemerken (Atelier d. Phot. **1915.** 20). — Unter Zugrundelegung älterer Arbeiten besprach K. Frank die Wirkungen der einzelnen Spektralfarben auf die verschiedenen lichtempfindlichen Schichten (Phot. Corr. **53.** 303). — Das unterschiedliche Verhalten von Auge und Platte gegenüber den verschiedenen Spektralfarben ist nach C. W. Piper wesentlich durch die Farbmüdigkeit des Auges bedingt (Phot. Ind. **1915.** 768). — R. W. Wood. Vernickelte Glasspiegel zur Photographie des Ultraviolett (Astrophysical Journ. **1915.** 365; Phot. Corr. **53.** 79). — Geätzte Glasskalen zur Orientierung von Spektrogrammen wurden von E. Goldstein empfohlen (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13.** 419). — Nach demselben Forscher läßt sich die farbige Projektion von Spektrogrammen durch Hinterlegen der Negative mit einer kolorierten Glastafel erreichen (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13.** 423).

4. Künstliches Licht.

Für kontinuierliche Spektra im Ultraviolett empfahl J. M. Eder das Funkenspektrum des Tantals (Eders Jahrb. **28.** 300) und V. Henri eine Lichtquelle, die er durch Überspringenlassen von Funken hoher Frequenz zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser erhielt (Phys. Zeitschr. **14.** 516; Ebers Jahrb. **28.** 300). — Nach Feststellungen von E. König ist die Wirkung des Magnesiumlichtes im Gelb bei Aufnahmen auf panchromatischen (Pinachromviolett)-Platten die gleiche wie die des Tageslichtes bei Gelbfilteranwendung. Eine sogenannte Sensibilisierung des Magnesiumpulvers durch flammenfärbende Substanzen hält E. König deshalb für überflüssig (Phot. Rundsch. **52.** 125). — Ein spektralreines, rauch- und geruchloses Blitzlichtpulver wird nach E. Wedekind durch Mischen der fein verteilten Metalle seltener Erden (Zirkonium, Thorium, Titan) mit den zugehörigen Nitraten und Perchloraten erhalten (D.R.P. 293998

Kl. 78^d; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II, 438). — W. Karpinsky gab eine graphische Darstellung zur Bestimmung der erforderlichen Menge Blitzlichtpulver bei gegebener Belichtungszeit, Blendenöffnung und Plattenempfindlichkeit (Wien. Mitt. **20**. 361). — A. Lux untersuchte an praktischen Beispielen die Bedeutung des gelben Effektkohlenlichtes und des panchromatischen Blitzlichtes in der Porträtphotographie (Phot. Corr. **52**. 282). — Die Methoden der Kinematographie fliegender Geschosse mit besonderer Berücksichtigung des Crantzschen Verfahrens bei Benutzung einer elektrischen Funkenstrecke als Lichtquelle besprach W. Thielemann (Phot. Ind. **1915**. 72). — Ausschließlich ultraviolettes Licht oder kombinierte ultraviolette und sichtbare Beleuchtung wurde von G. Kögel für die Aufnahme von Palimpsesten empfohlen, wobei die Anwendung von Quarz- oder Flußspatobjektiven vorausgesetzt wird (D.R.P. 283 207). — Die Wirkungsgrade der verschiedenen Lichtquellen auf gewöhnliche, orthochromatische und panchromatische Platten wurden von L. A. Jones, M. B. Hoddson und K. Huse studiert und die gefundenen Werte tabellarisch zusammengestellt (Phot. Ind. **1915**. 754). Erwähnt seien noch die Diskussionen von Lux, Gehlhoff, Bloch und Weinert über die künstlichen Lichtquellen in der Photographie und die Beiträge M. v. Piranis zur Photometrie verschiedenfarbiger Lichtquellen. (Deutsche Beleuchtungs-Gesellschaft, Berlin; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. III. 319).

XIII. Lichtfilter.

1. Gelbfilter.

Der farbenrichtige Effekt kommt bei orthochromatischen Platten, die ein Gelbfilter in der Schicht enthalten, nach Lüppo-Cramer nur dann zur höchsten Steigerung, wenn neben ausreichender Belichtung auch eine bis in die Tiefe der Schicht reichende Entwicklung zur Anwendung kommt (Phot. Rundschr. **52**. 225; Phot. Wochenbl. **42**. 5). — Die Verwendung der Gelbscheibe im Auskopierprozeß kann, wie Lüppo-Cramer zeigte, zu schleierigen Kopien führen, wenn die Schichten bereits latente, chemische Reduktionskeime enthalten, die aus kolloidem Silber innerhalb des Chlorsilberkornes bestehen und als optische Sensibilisatoren wirken (Phot. Rundsch. **52**. 103). — Von M. Gompel und V. Henri wurde die Absorption der ultravioletten Strahlen durch Alkaloide der Morphingruppe und durch das Phenanthren untersucht (Compt. rend. **157**. 1422; Eders Jahrb. **28**. 240). — Eine kritische Betrachtung über Gelbscheibenwirkung stellte Joé bei seinen Untersuchungen über gewöhnliche und orthochromatische Platten an (Phot. Wochenbl. **42**. 129). — Vgl. ferner M. Kellner. Gelbscheiben und deren Verwendung bei farbenempfindlichen Platten (Verl. K. Sill, Augsburg). — Über die Anwendung des Gelbfilters bei orthochromatischen Platten für verschiedene Expositionszeiten und korrekte Helligkeitswiedergabe (Phot. Chron. **19**. 282). — Über die Anwendung farbenrichtiger Platten bei Gelbfilterwirkung (Phot. Wochenbl. **42**. 104).

2. Schutzfilter.

H. Hartridge empfiehlt kombinierte Filter aus Malachitgrün und Pikrinsäure für Dunkelkammerlicht. Durchgelassen werden komplementäre Gebiete der Bezirke 540—515 bzw. 730—785 $\mu\mu$ (Wien. Mitt. **21.** 95). — P. W. Weber. Anfertigung von Rotscheiben aus Methylviolett und Tartrazin (Camera Craft **1914.** 29; Phot. Wochenbl. **41.** 22). E. Wall-Syracuse. Herstellung von Lichtfiltern für das Arbeiten mit Positiven, gewöhnlichen Negativen und ortho- und panchromatischen Platten (Phot. Rundsch. **53.** 189). — A. Ulreich. Die liegende Dunkelkammerbeleuchtung (Phot. Ind. **1916.** 429). — Um eine gewisse Unabhängigkeit von der Dunkelkammer zu ermöglichen, brachten A. Sosna und J. E. Biedebach neben Farbstoffen auch Phenolphthalein in die Schicht, um während der Entwicklung eine Schutzfärbung zu erzielen (D.R.P. 57^b. 292723; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 335; D.R.P. 57^b. 288328; Phot. Ind. **1916.** 58).

3. Verschiedene Absorptionsfilter.

Zum Zweck gleichmäßiger Filterwirkung und zum Ausgleich der Focusdifferenz empfahl die Optische Anstalt C. P. Goerz, Berlin-Friedenau ein Farbfilter mit Wirkung einer Negativlinse, das aus einer farblosen, planparallelen Platte und einer farblosen Linse besteht, die beide eine Farbschicht zwischen sich einschließen (G. M. Nr. 634853). — Durch Zusatz seltener Erden wie Neodym, Praseodym, Erbium, Samarium, Cer, Lanthan, Thulium und auch Eisen, Chrom, Molybdän, sowie Gemische von ihnen zum Glasfluß gelang es der Sanoscop-Glas-Gesellschaft eine Absorption der Lichtstrahlen zwischen 290 und 350 $\mu\mu$ zu erreichen (Franz. Pat. 456294; Chem. Ztg. Repert. **1914.** 104). — Die Arbeiten A. Hnateks über die Absorptionsspektren einer Reihe von Anilinfarben und die Selektion einzelner Teile des Spektrums durch Gelatinefilter beanspruchen auch vom Standpunkte der photographischen Lichtfilter aus Interesse (Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 133). — H. Ley. Absorptionsspektra organischer und anorganischer Verbindungen (Sammelreferat Phys. Chem. Zentralbl. **11.** 11). — Ein Absorptionsfilter für Infrarot, das aus hintereinandergeschalteten Lösungen von Chrysoidin, Methylgrün und Naphtholgrün besteht, beschrieben G. Michaud und J. F. Tristan (Arch. Sc. phys. et nat. Genève **41.** 53; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 540). — Fr. H. Getman beschrieb die erfolgreiche Anwendung von Lichtfiltern bei metallurgischen mikrophotographischen Aufnahmen (Journ. of Ind. and Eng. Chem. **7.** 431; Chem. Zentralbl. **1915.** II. 297).

XIV. Photographie in natürlichen Farben.

1. Lippmannverfahren.

Eingehende Versuche R. Arons über die Farbwiedergabe in Lippmann-Schichten ergaben, daß die Interferenzstreifen, die das Spektralbild der Aufnahme einer homogenen Farbe durchsetzen, einen Rück-

schluß auf die Anzahl der Elementarspiegel und auf die Schwächung des einfallenden Lichtes beim Durchgang durch einen einzelnen Elementarspiegel gestatten. Die Verschiebung der Wellenlänge der wiedergegebenen Farbe durch die Fixage erfolgt nur in Richtung der kleineren Wellenlänge, die Verschiebung durch Luftfeuchtigkeit erfolgt in Richtung der größeren oder kleineren Wellenlänge. Änderung der Belichtungszeit und Superposition beeinflussen die wiedergegebene Wellenlänge nicht. Die Intensität des Bildes homogener Farben wächst bei zunehmender Belichtungszeit, erreicht ein Maximum und fällt dann beständig ab. Vom Maximum des Spektralbildes der Aufnahme einer homogenen Farbe werden im Durchschnitt 14 %, im besten Falle 26 % des einfallenden Lichtes reflektiert. Die sich aus den Versuchen über Superposition verschiedener homogener Farben ergebenden Resultate sind für die Wiedergabe der Mischfarben von besonderer Bedeutung (Zeitschr. f. wiss. Phot. **15**. 65). — Bezugnehmend auf die Versuche R. Arons über ein Badeverfahren zur Herstellung von Lippmann-Platten legte R. Ed. Liesegang Wert darauf, daß das Silberbad stärker ist als das in der Gelatine enthaltene Bromkalium und ferner, daß kein Austrocknen der bromkaliumhaltigen Gelatineschicht vor dem Silbern eintritt (Phot. Rundsch. **52**. 198). — K. Försterling nahm bei seinen Studien über die Theorie der Lichtfortpflanzung in inhomogenen Medien auch auf das Lippmann-Verfahren bezug (Phys. Zeitschr. **1914**. 225). — Vgl. auch die Monographie E. Valentas über die Photographie in natürlichen Farben (W. Knapp, Halle a. S.).

2. Rasterverfahren.

Agfaraster. Nach Mitteilungen der Phot. Rundsch. **53**. 57 ist die Herstellung der neuen Agfarasterplatte auf den J. H. Christensenschen Patenten aufgebaut, nach denen gefärbte Lösungen von Kolloidsubstanzen mittels eines Luftstromes zerstäubt und die entstandenen Tropfen in geeigneten Flüssigkeiten aufgefangen und suspendiert werden, ohne daß sie erstarren. Solche Flüssigkeiten sind Benzin und Terpentin. Darauf werden die suspendierten Kügelchen unlöslich gemacht, in drei Suspensionen gemischt und auf einer Glasplatte verteilt (D.R.P. 57[b]. 224465; engl. Pat. 20971). — Nach E. Valenta ist der Agfaraster zwar gröber, aber lichtdurchlässiger wie der Autochromraster. Montierung und Handhabung beider weichen kaum voneinander ab. Die Rasterelemente bestehen aus gefärbten, in Wasser löslichen Kolloiden, wobei Dextrin nachweisbar ist. Die Elemente sind durch eine isolierende Lackschicht von der sehr dünnen, panchromatischen Emulsion getrennt (Phot. Corr. **53**. 193). — Die von K. Weiß gebrachten Mikrophotogramme des Agfa- und des Autochromrasters bestätigen die Angaben E. Valentas über die größere Grobkörnigkeit des Agfarasters (Phot. Ind. **1916**. 63). — Auch P. Thieme stellte das gröbere Korn der Agfarasterplatte gegenüber der Autochromplatte fest. Ein Überschuß an Rot im Agfaraster scheint eine bessere Wiedergabe des Gelb zu bedingen. Nach diesen mehr praktischen Versuchen erwies sich eine

größere Rotempfindlichkeit der Autochromplatte, für die im übrigen nach dem Urteil des Verfassers die Agfaplatte einen Ersatz zu bieten fähig ist (Phot. Rundsch. **53**. 61). — Weitere Beschreibungen des Agfarasters und seiner Verarbeitung finden sich bei R. Blochmann (Phot. Rundsch. **53**. 74). — A. Cobenzl (Phot. Corr. **53**. 321). — R. Schmehlik (Phot. Ind. **1916**. 313). — K. Schrott (Atelier d. Phot. **1916**. 66). — Ferner Phot. Rundsch. **1916**. 38.

Autochromraster. Nach A. v. Hübl läßt sich bei einer fertigen Autochromie durch aufgelegte gefärbte Gelatineblätter wohl der Lokalton verbessern, nicht aber die Gelbscheibe ersetzen (Wien. Mitt. **18**. 481; Phot. Wochenbl. **39**. 435; Eders Jahrb. **28**. 229). — Als geeigneter Filterfarbstoff für Autochromplatten wurde bei Durchschnittsverhältnissen Rapidfiltergelb und Kristallponceau empfohlen (Phot. Rundsch. **33**. 20; nach E. König). W. v. Schwind gebrauchte als Gelbfilter für Autochromplatten Mischungen von Filtergelb und Echtrot (Phot. Rundsch. **53**. 48). — Zur Nachsensibilisierung von Autochromplatten vgl. die Methoden von Monpillard (Bull. Soc. Franç. Phot. **1913**. 326) und von E. Vallot (ebenda **1913**. 360; Eders Jahrb. **28**. 226). — Von L. Gimpel wurden die mit Hilfe von Nachsensibilisierungen bei Autochromplatten zu erreichenden minimalsten Belichtungszeiten angegeben (Eders Jahrb. **28**. 226). — Nach F. Dillaye ermöglicht die Behandlung von Autochromplatten mit saurer Sulfitlauge und Bromkalium vor dem Entwickeln die weitere Verarbeitung bei rotem Licht (Wien. Mitt. **20**. 151; Phot. Wochenbl. **41**. 29 und 84; Abels Phot. Weekly **1914**. 301; Phot. Ind. **1915**. 377). — H. Vinzl beschrieb eine Entwicklungsmethode von Autochromplatten mit verkürzter Entwicklungsdauer (Phot. Corr. **53**. 288). — Methoden zur langsameren Entwicklung von Autochromplatten zwecks besserer Kontrolle und Abstimmung wurden von J. Carteron ausgearbeitet (Eders Jahrb. **28**. 227). — R. L. Cvandall benutzte zur Entwicklung von Autochromen bei der ersten Entwicklung Pyrogallol mit Bromkaliumüberschuß und bei der zweiten einen beliebigen Hervorrufer (Wien. Mitt. **21**. 24). — Nach A. Forster zerstört die Behandlung der Autochromplatte mit Bisulfit nach der Entwicklung die Rotempfindlichkeit derselben nicht erheblich, sondern drückt nur die Allgemeinempfindlichkeit herab (Züricher Photographie. **XXI**. Nr. 5; Phot. Rundsch. **53**. 138). — Black beobachtete eine Beeinflussung der Stärkekörner des Autochromrasters durch das bei der Belichtung frei werdende Brom infolge Bleichwirkung. Diese Beobachtung bedarf der Bestätigung. Kaliumbichromat im Umkehrbad wurde empfohlen (Brit. Journ. of Phot. **2887**. 36; Phot. Ind. **1915**. 615). — E. Stenger gab eine historische Übersicht über die verschiedenen Umkehrungsmethoden mit Chromsäure, Permanganaten u. a. bei Rasterverfahren (Atelier d. Photogr. **1913**. 90). — Frankl hellte die Autochromien für Projektionszwecke mittels des Umkehrbades auf (Wien. Mitt. **20**. 273); auch Mebes arbeitete zu diesem Zwecke mit saurem Permanganat oder Bichromat (Wien. Mitt. **21**. 57). — H. Franke verstärkte Autochrombilder durch Schwefelung (Atelier d. Photogr. **1913**. 81; Eders Jahrb. **28**. 227). — E. Cousin besprach

die zum Kopieren der Autochromplatten in Frage kommenden künstlichen Lichtquellen (Eders Jahrb. **28.** 228). — Zweifarbige Kopien von Autochromplatten auf Eisenblau und Ferrourancyanür wurde von A. Le Mée hergestellt (Eders Jahrb. **28.** 233). — C. Fingerhuth erhielt durch Vorschaltung eines Gelbgrünfilters durch Kopieren von Autochromien auf orthochromatische, lichthoffreie Platten Negative ohne störendes Rasterkorn (Phot. Rundsch. **53.** 81; Phot. Ind. **1915.** 321). — Vgl. auch Philpott. Herstellung von Schwarzweißkopien nach Autochromplatten mit Hilfe von panchromatischen Platten und einer Gelbscheibe (Wien. Mitt. **20.** 109). — An weiteren Arbeiten allgemeinen Inhalts über Autochromplatten sind zu erwähnen: H. Hinterberger. Beobachtungen bei der komplementärfarbigen Wiedergabe der Autochromplatte (Wien. Mitt. **21.** 243). — W. Kein. Über Autochromretouche (Phot. Rundsch. **1914.** 17). — L. Gerard. Über dasselbe Thema (Bull. Soc. Franç. Phot. **1913.** 337). — E. Irmenbach empfahl die von B. Hitchins angegebenen Vorschriften für die Verarbeitung von Autochromplatten (Wien. Mitt. **20.** 501). — Weitere Vorschriften finden sich: Phot. Wochenbl. **42.** 15.

Verschiedene Rasterverfahren. Filmbänder können nach dem D.R.P. 261341 der Agfa dadurch farbig rastriert werden, daß man farbige emulgierte Tröpfchen vermittelst einer geeigneten Schleudervorrichtung unter Erzeugung eines Kreislaufes aufrührt und die so aufgerührten Tröpfchen sich auf den in langsamer Bewegung befindlichen und in geeigneter Weise präparierten Schichtträger gleichmäßig niedersinken läßt (Eders Jahrb. **28.** 224). — Vgl. auch das Mehrfarbenraster von vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen (D.R.P. angem. 57^{b}. 18. F. 40601). — Bei dem Verfahren von B. Bichtler zur Herstellung von Mehrfarbendoppelrastern wird ein auf beiden Seiten mit gefärbter oder später zu färbender lichtempfindlicher Substanz überzogener dünner Träger verwendet, dessen beide Schichten bei jedem Kopierprozeß völlig durchbelichtet werden (D.R.P. 57^{b}. 292347). — A. Bloxam stellt Farbraster her durch Aufstäuben oder Aufspritzen gefärbter, wässeriger Lösungen von Gelatine oder Dextrin auf eine Ölschicht, wie Terpentinöl (Engl. Pat. 9167; Eders Jahrb. **28.** 223). — L. Dufay. Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbenrastern durch Furchung einer durch Farblösung anfärbbaren Grundmasse und Anfärben der Vertiefungen. Im einzelnen beruht die Erfindung darauf, daß Vorder- und Rückseite eines in Amylacetat aufgeweichten Zelluloidblattes in zueinander im Winkel von 90^{0} gekreuzten Richtungen rastriert, und die Linien in Blau und Gelb auf der einen und in Rot und Grün auf der anderen Seite angefärbt werden. Es resultiert ein Raster in den Farben Violett, Blaugrün, Gelbgrün, Orange (Brit. Journ. of Phot. **1913.** 615; Eders Jahrb. **28.** 223; D.R.P. 57^{b}. 273629). — M. Obergaßner. Verfahren zur Herstellung von Farbrastern, bei dem die Rasterlinien in die Grundschicht eingeschnitten, gefärbt und durch Einschneiden und Färben von Querlinien gekreuzt sind (D.R.P. 57^{b}. 263819). — Die Comp. Générale des Etablissements Pathé Frères, Paris, benutzt zur Rastrierung staubförmige Körnchen aus gefärbten Harzlösungen. Die Zer-

stäubung der Lösungen erfolgt in der Achsenrichtung eines senkrecht mit abnehmender Geschwindigkeit aufsteigenden Stromes eines gasförmigen Stoffes (D.R.P. 261 161; Eders Jahrb. **28.** 225). — I. u. E. Rheinberg. Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien mittelst Mehrfarbenrastern (D.R.P. angem. R. 41 200. 57[b] und R. 41 781. 57[b]). — Das Wesentliche des Verfahrens zur Erzeugung von Rasteraufsichtsbildern nach R. Ruth und A. Schuller besteht darin, daß jedes Rasterelement mindestens zwei Farbstoffe gleicher Spektralfarbe enthält, die verschieden schwer entfernt werden können (Phot. Ind. **1915.** 717; Phot. Rundsch. **53.** 18; Ztschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 41; D.R.P. 288 598). Das Verfahren der Dr. C. Schleußner A.-G., Frankfurt a. M. zur Herstellung von Mehrfarbenrastern mit Hilfe aufgetragener, verschieden gefärbter Kolloidteilchen kennzeichnet sich dadurch, daß die Kolloidteilchen durch Dämpfe eines Quellmittels zum Zusammenfließen gebracht werden (Koll. Zeitschr. **19.** 160, Phot. Rundsch. **53.** 169; Phot. Chron. **1916.** 324; D.R.P. 293 004).[1]) — M. F. Ungerer verfährt bei der Herstellung von Photographien in natürlichen Farben nach Farbrasterplatten derart, daß die Teilnegative zur Erzeugung der Farbenauszüge aus den Rasterplatten ohne Benutzung von Linien-, Kreuz- oder Kornrastern hergestellt und zur Erzeugung der Teilbilder auf Fischleimschichten auf derselben Papierunterlage kopiert werden. Erst nach der Entwicklung werden die Kopien in den Teilfarben angefärbt (Ztschr. f. angew. Chem. **1915.** II. 533; Phot. Ind. **1915.** 621; D.R.P. 57[b]. 286 630). — E. Mohr und H. Wieland ließen sich eine ganz aus Glas bestehende mehrfarbige Rasterplatte schützen. Hierbei werden Glaskügelchen von geeigneter Farbe und Größe auf der einen Seite einer ungefärbten Glasplatte in einer Schicht dicht nebeneinander aufgetragen und angeschmolzen (Ztschr. f. angew. Chem. **28.** II. 389; Phot. Ind. **1916.** 306; D.R.P. 283 551 und 291 575). — G. Sydney-Whitfield, Watford, benutzte zur Herstellung von Farbrasteraufsichtsbildern durch Feuchtigkeit dehnbare Unterlagen (D.R.P. angem. 57[b]. W. 44 577). — Weitere Angaben über Raster aus gefärbten Glaselementen finden sich bei H. Schmidt (Phot. Ind. **1916.** 114) und Phot. Ind. **1915.** 610 und 629.

---

[1]) Vgl. hierzu auch das von I. Würz unter 57[b]. W. 45 838 angemeldete D.R.P.

(Schluß folgt.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1918. Heft 11 u. 12.

Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Von

Eduard Schloemann.

(Schluß.)

3. Ausbleichverfahren.

Allgemeines. W. Abney prüfte die Ursachen des Ausbleichens von Farbstoffen aller Art und nahm an, daß sich beim Zusammenwirken von Licht und feuchter Atmosphäre Ozon bildet, und daß dieses Ozon allein oder in Verbindung mit Wasserdampf die Ausbleichung bewirkt. Tatsächlich zeigten die verschiedenen Farbstoffgruppen beim Belichten in feuchter Atmosphäre und beim Behandeln mit Wasserdampf und Ozon im Dunkeln ein analoges Verhalten (Phot. Ind. **1915**. 89). — Nach S. Wasilow stellt das Ausbleichen sehr dünner Farbstoffschichten eine Reaktion erster Ordnung mit sehr kleinem Temperaturkoeffizienten dar. Oberhalb 100° ließ sich bei einigen Farbstoffen eine Ordnung nicht feststellen. Sauerstoff sowie gasförmige Ausbleichprodukte beschleunigen den Prozeß (Ztschr. f. phys. Chem. **88**. 35; Phys.-chem. Zentralbl. **11**. 163). — Die Beziehungen der Konstitution zur Farbe der Azokörper und ihrer Salze untersuchte F. Kehrmann (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **48**. 1933). — Theoretische Beiträge zur Veränderung der Farbstoffe im Lichte lieferten z. T. in anderem Zusammenhange K. Gebhard (Chem. Ztg. **1913**. 601—765; Eders Jahrb. **28**, 268), K. Gebhard und E. Grandmougin (Chem. Ztg. **1913**. 909), E. König (Färber-Ztg. **1913**. 366). — Vgl. auch D. Ivanowski. Über das Verhalten des lebenden Chlorophylls zum Licht (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **31**. 600). — Nach L. Bancel lassen sich die Resinate basischer Farbstoffe mit Benzol und Toluol fixieren (Bull. Soc. Franç. Phot. **1912**. 352; Phys.-chem. Zentralbl. **11**. 163). — Für die Prüfung auf Lichtbeständigkeit der Farbstoffe wurde von M. R. Mott auf die Anwendung der weißen Flammenbogenlampe hingewiesen (Phot. Ind. **1915**. 736).

Sensibilisatoren. Das in meinem früheren Berichte erwähnte Sensibilisierungsverfahren mit Allylthioharnstoffen wurde A. Just durch D.R.P. 256189 und 263221 geschützt. — Durch Nachbehandlung mit salpetriger Säure lassen sich die mit Thiosinamin sensibilisierten Ausbleichbilder nach den Angaben R. Stahels haltbar machen (D.R.P. 262492). — R. Ihren stellte eine starke Ausbleichung des Methylenblaus bei Gegenwart von Sulfit und Thiosinamin fest (Phot. Wochenbl. **41**. 12; Wien. Mitt. **1914**. 31). — Nach K. Worel wirkt harzsaures Natron auf Methylenblau und Toluylenblau stark sensibilisierend (Chem. Ind. **37**. 1914; Phys.-chem. Zentralbl. **11**. 163). — I. H. Smith wandte Mischungen von Türkischrotöl mit ätherischen Ölen als Sensibilisatoren

in gelöster Gelatine an (Engl. Pat. 22634; Chem. Ztg. **1914**, Repert. 152). — Über die beschleunigende Wirkung des Glyzerins, der schwefeligen Säure und des Harzleimes beim Ausbleichen verschiedener Farbstoffe im Licht vgl. Phot. Ind. **1915**. 645.

Spezielle Verfahren. Das neue Dreifarbenausbleichpapier Amelioré des Soc. Anon. Utocolor unterscheidet sich nach K. Worel von dem früher ausgegebenen Papier durch erhöhte Empfindlichkeit, bedeutend erhöhte Farbenkontraste und bessere Weißen. In der Sonne war die Kopierdauer bei einem gemalten Diapositiv 60 Min., bei einer zarten Autochromie 160 Min. und bei einer dichten Autochromie 300 Min. Die Haltbarkeit der Farben war eine ausreichende (Eders Jahrb. **28**. 35). — Die Einzelheiten des Verfahrens von I. Szczepanik und F. Habrich zur Herstellung von Ausbleichschichten für Mehrfarbenphotographie, die sensibilisiert sind oder erst kurz vor dem Gebrauche sensibilisiert werden, sind aus D.R.P. 57^b. 264207 ersichtlich.

4. Dreifarbenverfahren.

Neuerungen im System der Dreifarbenphotographie brachten folgende Arbeiten: G. Baugé, A. Dumey, A. Seauve. Ein Kontrollverfahren für subtraktive Mehrfarbenphotographie, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Monochromnegative durch selektive Filteraufnahmen eine der drei Grundfarben in abgestuften Tönen mitphotographiert wird. Dieses Verfahren beruht, nach Phot. Corr. **1915**. 115, auf bekannten Grundlagen (D.R.P. 276645). — Das Verfahren von B. Bichtler zur Herstellung subtraktiver Farbenphotographien durch Kopieren der einzelnen Monochromnegative auf einem nach jedem Kopieren von neuem empfindlich gemachten Bildträger ist dadurch gekennzeichnet, daß die auf die erste Kopie folgenden Kopierungen von der Seite des Schichtträgers aus, also durch die früher erzeugten Kopien hindurch, vorgenommen werden (Phot. Rundsch. **1916**. 18; D.R.P. 272666). — Das Kopierverfahren von I. H. Christensen zur Herstellung von farbigen Bildern auf photographischem Wege beruht darauf, daß man eine Anzahl Träger, die abweichende Farbstoffe enthalten und mit einer durch Belichtung und Entwicklung für Lösungen durchlässig werdenden Emulsion überzogen sind, hintereinander mit demselben, den Farbstoff aufsaugenden Häutchen in Berührung bringt (Ztschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 170; Phot. Corr. **53**. 313; D.R.P. 289629 und 290537). — Vgl. F. W. Daoisthorpe. Verfahren zur Herstellung photographischer Mehrfarbenbilder (D.R.P. angem. 57^b. 30613). — Bei dem Hykrofarbenverfahren der Heß-Ives-Gesellschaft werden die drei Teilnegative mittelst Reflexkamera zu gleicher Zeit hergestellt (Brit. Journ. of Phot. No. 2887. 44; Phot. Ind. **1915**. 646; Phot. Corr. **1916**. 282). — Über die für dieses Verfahren geeigneten Kassetten vergleiche Brit. Journ. of Phot. **1916**. 40; Phot. Ind. **1916**. 765. — Das M. Holfertsche Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbenphotographien durch Übereinanderschichten farbiger Teilbilder kennzeichnet sich dadurch, daß die zu einem Farbbilde erforderlichen Positive auf unbelichteten und ungefärbten Folien übereinander kopiert werden, die aus derselben Halogen-

silberemulsion von gleicher Empfindlichkeit hergestellt sind (Ztschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 533; Phot. Ind. **1915**. 621; D.R.P. 57^b. 286657). — Dreifarbenpositive lassen sich nach E. König vorteilhaft mit Hilfe des vereinfachten Kopierverfahrens mit Pinatypiefarbstoffen herstellen. Praktische Verwendung dürften sie im Sanger-Shepherd-Prozeß finden (Eders Jahrb. **28**. 373). — Nach einem Verfahren der Eastman-Kodak-Company sollen zwei Platten gleichzeitig mittelst Prismenzerlegung belichtet werden. Nach der Entwicklung wird das Silberbild entfernt und durch ein Farbbild ersetzt. Einzelheiten in der Angabe fehlen (Phot. Corr. **52**. 166; Phot. Wochenbl. **41**. 23; D.R.P. angem. 57^b. 21253). — Der Kodachromprozeß beruht nach den Mitteilungen des Brit. Journ. of Phot. darauf, daß die drei Negativteilbilder vor dem Fixieren in einer Ozobromlösung gebadet, darauf fixiert und gefärbt werden. Anstelle des Negativsilbers entsteht so ein gehärtetes, farbloses Gelatinebild. Nur die dem Positiv entsprechenden Gelatinestellen werden gefärbt. Die so erhaltenen farbigen drei Positivteilbilder werden zur Deckung gebracht (Phot. Ind. **1916**. 609). — I. Lewisohn ließ sich ein Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbenbildern schützen, dessen Wesen in der Färbung von Positiven besteht, die durch objektive Farbauslese gewonnen sind (D.R.P. 57^b. 293487). — Farbige Diapositive mit zwei Teilaufnahmen stellte K. Mees nach dem Umkehrverfahren, ohne Kopien, her. Die Farbwiedergabe ist eine beschränkte (Phot. Rundsch. **52**. 60). — Durch D.R.P. 57^c. 251160 wurde der Neuen Photographischen Gesellschaft, Steglitz, ein Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien geschützt, nach dem die verschiedenen Grundfarben durch farbige Entwicklung des belichteten Halogensilbers mittelst solcher Körper hervorgerufen werden, die durch belichtetes Halogensilber zu schwerlöslichen farbigen Körpern oxydiert werden. Vgl. auch Österr. Pat. 60092. — Gewebe lassen sich nach T. Valette und R. Ferlt durch Behandeln mit Lösungen aus Bisulfit, einer aromatischen Diazoverbindung und einem Phenol für zwei oder mehrere monochrome Bilder sensibilisieren. Diese Lösungen liefern den entsprechenden Farbstoff nur unter Lichteinwirkung. Gelb wird hergestellt aus Anilin und Phenol, Rot aus *p*-Nitranilin und *β*-Naphtol, Blau aus Toluidin und *α*-Naphtol oder Amido-*α*-Naphtol (Franz. Pat. 457446; Phot. Ind. **1913**. 1906).

An Arbeiten verschiedenen Inhaltes über Mehrfarbenphotographie sind folgende zu erwähnen: W. H. Idzerda empfahl eine neue Systematik der Farbenphotographie und teilte die Verfahren ein in solche mittelst des unzerlegten Lichtes und solche mittelst des zerlegten Lichtes der Objekte (Phot. Ind. **1916**. 35). — Eine Zusammenstellung der Dreifarbenprozesse und Farbrasterplatten findet sich Brit. Journ. of Phot. Alman. **1914**. 689. — Eine geschichtliche Zusammenstellung derjenigen Verfahren, die eine Zurückführung des Dreifarbenprozesses auf einen solchen mit zwei Grundfarben bezwecken, wurde von E. I. Wall gegeben (Phot. Ind. **1915**. 582). Vgl. auch die Diskussionen E. I. Walls über die Arbeiten Ducos du Haurons in Eders Jahrb. **28**. 127. — Die Fortschritte in der farbigen Kinematographie wurden von P. v. Schrott zusammengestellt (Eders Jahrb. **28**. 521). — E. Caille. Verfahren zur

Herstellung von farbigen Photographien (Österr. Pat. 64542). — A. Hamburger. Verfahren zur Herstellung des gelben Teilbildes im subtraktiven Dreifarbenverfahren (D.R.P. angem. 57^b. H. 59099). — Über Farben und Farbenbestimmung vgl. die Ausführungen E. Königs in Ztschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 247. — O. Pfenninger und The Dover Street Studios Ltd. London. Apparat für Farbenphotographie (Österr. Pat. 60523). — Teilweise mechanische Tonung von Bromsilberpapieren mit Schwefel- und Kupferbädern zur Herstellung von Zweifarbendrucken (Wien. Mitt. **1915**. 182). — Verschiedene Fehlerquellen im Subtraktionsprozeß wurden Phot. Ind. **1915**. 329, besprochen und die Schwierigkeit hervorgehoben, für die drei Grundfarben drei Pigmente zu finden, die ihre eigenen Farben alle drei prozentual gleich absorbieren. — In Phot. Ind. **1915**. 400, wurden neuere Untersuchungen über die aus zwei Grundfarben erhältlichen Mischfarben veröffentlicht.

XV. Positivverfahren.

1. Entwicklungspapiere.

Allgemeines. Nach D.R.P. 57^b. 295502 der Chem. Fabr. a. A. vorm. E. Schering werden Stockflecken bei Entwicklungspapieren dadurch vermieden, daß die Barytschicht vor dem Emulsionieren mit einer Eiweißschicht belegt wird. — Die Kontraste bei Kontaktkopien und Vergrößerungen auf Bromsilberpapieren können, wie R. Namias angibt, entweder nach der von Sterry empfohlenen Methode (Zentralbl. f. Röntgenstrahlen **1915**. 308) mit Hilfe eines hinreichend verdünnten Bichromatbades zwischen Belichtung und Entwicklung oder durch entsprechend abgeänderte Entwicklung (z. B. mit sehr verdünntem Amidolentwickler) ausgeglichen werden (Eders Jahrb. **28**. 103). — Der Effekt des Bichromatvorbades ist nach Lüppo-Cramer ein ähnlicher wie beim Persulfatabschwächer. Daner scheinen die stärker belichteten Teile des latenten Bildes von Bichromat mehr beeinflußt zu werden wie die schwächer belichteten (Phot. Ind. **1915**. Nr. 29; Phot. Rundsch. **52**. 106). — A. T. Lakin. Systematische Entwicklung von Bromsilberbildern zum Ausgleich von Belichtungsfehlern bei Anwendung von Rodinal (Brit. Journ. of Phot. **1916**. 220; Phot. Ind. **1916**. 413). — A. Mebes. Der Bromsilber- und Gaslichtpapierdruck (Verl. des „Photograph“, Bunzlau i. Schl.). — Entfärbung von Bromsilberdrucken in saurer Oxalatlösung (Wien. Mitt. **20**. 47). — O. Kühn. Chinontonung für Bromsilberpapiere und Diapositive (Wien. Mitt. **20**. 37). — Über die Verarbeitung von Gaslichtpapieren schrieben W. Albert (Phot. Ind. **1916**. 324), W. Frerk (Phot. Wochenbl. **42**. 41), Fr. Hahne (Phot. Ind. **1916**. 156). — P. Hanneke gab für Chlorbromsilberpapiere besonders geeignete Tonungsverfahren an (Atelier d. Phot. **1916**. 30). — Zur Entwicklung von Gaslichtpapieren im Charakter von Mattalbuminpapieren vgl. I. Ive (Phot. Wochenbl. **42**. 89 und Atelier d. Phot. **1914**. 21). — Für mikrophotographische Aufnahmen wurde in einigen Fällen dem Gaslichtpapier vor den Platten der Vorzug gegeben (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **34**. 453; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 1069). — Über die Anwendung von Kaliumkupferchromat bei nachfolgender Entwicklung mit

Pyrogallol im Positivprozeß vgl. Phot. Wochenbl. **41.** 30. — Durch gleichzeitige Belichtung und Entwicklung werden von harten Negativen noch brauchbare Vergrößerungen erhalten (Wien. Mitt. **20.** 401). — K. Kieser gab Farbstoffe an, die sich zum Anfärben fertiger Entwicklungsbilder eignen (Eders Jahrb. **28.** 367). Verblichene Bilder lassen sich durch Ausbleichen (Halogenisierung) und Wiederentwickeln verbessern (Wien. Mitt. **20.** 73). — Ein sulfithaltiges Formalinbad wird für die Härtung von Bromsilberpapieren in Camera Craft **1916.** 328 und Phot. Ind. **1916.** 671 empfohlen. — Für die Tonung von Chlorsilberbildern ist sowohl der Charakter der Ausgangsemulsion als auch Gradation und Schwärzungsgrad des Silberbildes von Einfluß (Phot. Rundsch. **53.** 99)

Tonung mit Schwefel, Selen, Tellur und Antimon. Zwei verschiedene Schwefeltonungen in einer Lösung mit Persulfat bzw. Ferricyankalium als Oxydationsmittel werden in Wien. Mitt. **20.** 45 angegeben. Meußer erhielt eine Verbesserung des Tones der in saurem Thiosulfat geschwefelten Bilder durch Einschaltung eines Kaliumferricyanidbades (Phot. Ind. **1916.** 297; Phot. Corr. **53.** 376). — Schwefeltonung bei vorhergehender Jodbleichung (Phot. Corr. **53.** 38; Wien. Mitt. **20.** 342). — W. G. Hill. Partielle Sulfidtonung nach vorhergehendem Bleichen (The Camera **1916.** 166; Phot. Ind. **1916.** 366). — Bleichlösungen für Sepiatonung (Brit. Journ. of Phot. **1916.** 52 und 91; Phot. Ind. **1916.** 340). — Schwefeltonung in einem Bade (Atelier d. Phot. **1916.** 64). — Tonung mit Baryumsulfid nach vorhergegangener Quecksilberbleichung (Wien. Mitt. **20.** 247). — Tonung mit Schwefelbaryum (Wien. Mitt. **20.** 183). — E. I. Wall unterschied drei Typen von Schwefelalauntonbädern: 1. Fixiernatron mit Alaun, 2. mit Aluminiumchlorid und Zitronensäure, 3. mit Alaun- und Goldtonung. Silbersalz kann in allen Fällen zur Beschleunigung des Prozesses dienen (Phot. Rundsch. **53.** 79). — Das heiße und kalte Verfahren beim Alauntonbad (Wien. Mitt. **20.** 274). — H. E. Smith. Verbesserung mangelhafter Schwefeltonung durch Kupferbromidbleichung und Wiederbehandlung (Phot. Rundsch. **53.** 238). — Verbesserung zu dunkler Schwefelsilberbilder durch Wiederbleichen und Schwefeln (Phot. Weekly **1915.** 81; Phot. Wochenbl. **41.** 190). — Verbesserung von Schwefeldrucken (Phot. Corr. **53.** 212). — Über den Einfluß des Entwicklers auf die nachfolgende Schwefeltonung vgl. R. G. Guyer (Phot. Journ. of Amer. **1916.** No. 1; Wien. Mitt. **21.** 318). — Vermeidung der Färbung der Weißen beim Schwefeln durch ein Kochsalzzwischenbad (Abels Weekly **1915.** 340; Phot. Wochenbl. **42.** 22). — Die Chem. Fabr. a. A. vorm. E. Schering-Berlin wendet die Salze der Selenschwefelsäure und anderer selenhaltiger Säuren an Stelle der Lösungen von Selen in Schwefelalkalien an (D.R.P. 57^{b}. 280679). Nach einem späteren Patent wird außerdem ein bestimmter Gehalt an seleniger Säure vorgeschrieben (Phot. Ind. **1915.** 308; D.R.P 57^{b}. 283205) — Das von P. Rehländer angegebene Bad besteht in seinen wesentlichen Teilen aus schwefelsaurem Selensalz und selenhaltiger Säure (Ver. Staat. Pat. 1064379; Phot. Ind. **1913.** 1112). — Die Carbontonung der Mimosawerke beruht auf einer kombinierten Selen-Schwefeltonung und wurde von P. Hanneke

genauer beschrieben (Phot. Rundsch. **53**. 58). — Wie reines Tellur (vgl. D.R.P. 271041), so lassen sich auch Tellurverbindungen, wie Tellurdioxyd und Tellursäure, in Schwefelalkalien auflösen und diese Lösungen als Tonbäder benutzen, wie das D.R.P. 290720 der Chem. Fabr. a. A. vorm. E. Schering näher ausführt. — Bei dem Verfahren von A. Spitzer und L. Wilhelm kommen tellurigsaure und tellursaure Salze, besonders die Natronsalze oder die freien Säuren bei Anwesenheit von Thiosulfaten zur Anwendung (D.R.P. 57^b. 292352; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 118; Ztschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 335; Phot. Corr. **53**. 301). — Die mit Hilfe von Natriumsulfantimoniat (Schlippesches Salz) ausgeführte Antimontonung und ihre Kombination mit der Schwefeltonung wurde von L. Strasser bearbeitet (Phot. Rundsch. **53**. 33). — Über die Anwendung von Rhodangoldtonung bei Entwicklungspapieren vgl. Camera Craft **1914**. 468; Phot. Wochenbl. **41**. 84; Wien. Mitt. **21**. 127.

Tonung mit komplexen Salzen. Von E. Irmenbach wurden Eisentonungen für Diapositive angegeben (Phot. Wochenbl. **42**. 193). — D. Ireland wandte die Eisenblautonung mit Erfolg bei der Verbesserung harter Negative an, deren Kopierfähigkeit dadurch erhöht wurde (Phot. Wochenbl. **41**. 28). — Maqueene. Kombinierte Blei- und Blaueisentonung für grüne Töne in verschiedenen Abstufungen (Wien. Mitt. **20**. 246). — Kupfer-Citrattonung für Papiere (Bull. of Phot. No. 462. 739; Phot. Ind. **1916**. 593). — Die Substanz der getonten Bilder, die nach der Methode von M. Ward erhalten werden, besteht aus einem Gemisch von Kupferferrocyanid und Silbersulfid (Engl. Pat. 8002; Phot. Ind. **1913**. 1111; Eders Jahrb. **28**. 348). — Brauntonungen erreicht R. Namias, indem er das Silberbild in Ferrocyankobalt überführt und durch Behandeln mit Sulfidlösungen in Schwefelkobalt umwandelt (Eders Jahrb. **28**. 108). — Die geringe Haltbarkeit der urangetonten Bilder beruht nach A. Lux auf der Anwesenheit von Ferrocyansilber, dessen Vermeidung bzw. Entfernung beschrieben wurde (Atelier d. Phot. **1912**. 93; Eders Jahrb. **28**. 354). Vgl. hierzu auch G. Hauberisser (Photowoche **4**. Heft 8, 12; Eders Jahrb. **28**. 354). — L. Bune. Urantonung bei getrennter Bleichung, Zwischenwässerung und Tonung mit Uranchlorid zur Erzielung reiner Weißen (Phot. Rundsch. **53**. 202). — Genaue Vorschriften für die Uran- und Quecksilberbrauntonung finden sich Phot. Rundsch. **53**. 84. — Vermeidung des Gelbschleiers bei Urantonung (Phot. Corr. **52**. 356). — Grüntonung mit Vanadiumsalzen (Wien. Mitt. **21**. 31). — E. I. Wall. Verschiedene Bleichbäder mit Blutlaugensalz, Bichromat und Persulfat für nachfolgende Entwicklung oder Schwefelung (nach The Phot. Journ. of Amer.; Phot. Rundsch. **53**. 117). — Die Beeinflussung der Tonbäder durch die Temperatur (Phot. Rundsch. **53**. 18).

Bromöldruck. Nach Brit. Journ. of Phot. **1916**. 514 werden drei Arten des Bromöldruckes unterschieden, und zwar das ursprüngliche Verfahren nach Rawlins, bei dem die fette Farbe auf eine belichtete und gequollene Bichromatgelatine aufgetragen wird, sodann der Bromöldruck, bei dem die gebleichten Bildteile eines Bromsilberbildes die Stelle der gegerbten Gelatine vertreten, und schließlich der Ozoöldruck, bei dem das Bild wie in Manlys Ozobromprozeß auf Bichromat-

gelatine durch Kontakt mit einem Bromsilberdruck unter Anwendung der Ozobromlösung entsteht (Phot. Ind. **1916.** 684). — H. Benndorf. Versuch der Verwertung des Bromöldruckes im Tiefdruckverfahren (Phot. Rundsch. **52.** 237). — Ausführliche Vorschriften zum Bromöldruckverfahren gab S. Brum do Canto in Brit. Journ. of Phot., die in Phot. Ind. **1915.** 250; Phot. Wochenbl. **41.** 117; Camera Craft **1914.** 604 wiedergegeben sind. — Vgl. auch die Angaben von I. H. Coalsworth zu einem mechanischen Bromölübertragverfahren (Camera Craft **1916.** 110; Phot. Ind. **1916.** 297). Demachy. Kolorierte Ölübertragdrucke (Amateurphotographer **1913.** 597; Phot. Ind. **1913.** 1020; Eders Jahrb. **28.** 385). — F. Fuhrmann. Der Öldruck (W. Knapp, Halle a. S.; Phot. Rundsch. **1913.** 202; Eders Jahrb. **28.** 388). — Das Entfetten der Bromöldrucke mit Tetrachlorkohlenstoff (Phot. Rundsch. **1914.** 266). — P. Gautier. Trocknen von Öldrucken (Eders Jahrb. **28.** 384). — R. v. Karnitschnigg. Die Anwendung von Negativfolien im Bromsilber- und Bromöldruck (Wien. Mitt. **21.** 347). — L. Lemaire. Schnelltrocknen von Bromöldrucken und deren Entfettung (Bull. Soc. Franç. **1914.** 39; Phot. Ind. **1914.** 166; Eders Jahrb. **28.** 385; Phot. Rundsch. **51.** 38). — E. Mayer. Vervielfältigungen nach Bromöldrucken (Phot. Corr. **51.** 637; Eders Jahrb. **28.** 389) und Bromölumdruck (Phot. Corr. **1913.** 456). — Neuere Erfahrungen desselben Autors aus der Praxis des Bromölumdruckverfahrens sind Phot. Rundsch. **53.** 217 und Phot. Corr. **53.** 381 niedergelegt. — K. Schrott wandte den Bromöldruck auch auf Chlorbromsilberpapiere an. Als Bleichlösung diente eine chromsäurehaltige Bromkupferlösung (Phot. Rundsch. **52.** 13; Atelier d. Phot. **1916.** 51). — Wurm-Reithmayer. Die Einfärbung von Öl- und Bromöldrucken in großen Formaten (Atelier d. Phot. **1915.** 68, 90; Phot. Wochenbl. **42.** 35). — Das Relief im Bromöldruck, seine Erzeugung und Beeinflussung (Phot. Rundsch. **53.** 3). — H. v. Seggern. Praktische Ausführung des Bromöldruckes (Phot. Rundschau **52.** 152). — Über Ölumdruck vgl. auch I. Vanderborght (Bull. Assoc. Belge de Phot. **1913.** 289) und R. Weber (Bericht k. k. Phot. Ges. Wien, Oktober **1913**). — An weiteren Arbeiten zum Bromöldruckverfahren vgl. The Brit. Journ. Phot. Alm. **1914.** 671. — Mortimer und Coulthurst. The Oil and Bromoilprocesses (2. Aufl., 1912, London, Hazell, Watson, Viney Ltd.). — Demachy, Sinclair, Hewitt, Tucker in How to make Oil and Bromoil prints in monochrome and colour (I. A. Sinclair u. Co. Ltd., London). — An Vorschriften für die Bleichlösung vgl. Garner (Eders Jahrb. **28.** 386; Amateurphotographer **1913.** 359. 389). — A. Featherstone (Brit. Journ. of Phot. **1913.** 884; Eders Jahrb. **28.** 386). — Der Photograph **1913.** 322; Bull. de la Soc. Franç. **1913.** Nr. 9; Phot. Rundsch. **50.** 336. — Abkürzungen des Bromöldruckes wurden beschrieben von M. Sellors, Seemann, Fuhrmann, E. Mayer (Eders Jahrb. **28.** 388). — Das Behandeln der gebleichten Bilder mit Seifenschaum soll sie der Einfärbung zugänglicher machen (Camera Craft **1916.** 119; Phot. Corr. **53.** 376; Phot. Ind. **1916.** 298). — Über rasche Entfernung des Bichromates aus Drucken, die zum Einfärben beim Ölprozeß bestimmt sind, vgl. Wien. Mitt. **20.** 47. — Eingehende praktische

Erläuterungen über die Verfahren des Bromöldruckes, des Bromölumdruckes und zur Herstellung von Dreifarbenbildern mittelst des letzteren finden sich Phot. Ind. **1915**. 22. — Weitere Beobachtungen bei der Ausführung des Bromöldruckes sind im Atelier d. Phot. **1916**. 80 mitgeteilt.

2. Auskopierpapiere.

Allgemeines. Das auf dem Becquerelschen Phänomen beruhende Nachkopieren unter der Gelbscheibe bei Auskopierpapieren wurde von Lüppo-Cramer an verschiedenen Handelsmarken studiert und besonders für das Kopieren harter Negative empfohlen (Phot. Ind. **1915**. 238). — Auch nach Gürtner erhalten Auskopierpapiere durch schwache Vorbelichtung die Eigenschaft, von harten Negativen weiche Abzüge zu liefern (Phot. Ind. **1915**. 583). — Die für die Struktur von Auskopierpapieren und ihre Verarbeitung in Frage kommenden kolloidchemischen Anschauungen wurden von F. Formenstecher vorgetragen (Atelier d. Photogr. **1916**. 26 u. 58). — Hierbei wird das Vergilben der Papiere auf die Bildung von Silberultramikronen zurückgeführt. Der Reduktion des Silbersalzes wird durch möglichste Fernhaltung des Wassers entgegengewirkt (Atelier **1916**. 70). — Über die Haltbarkeit von Kopien auf selbsttonenden Papier vergl. auch Phot. Ind. **1915**. 269. — W. T. Wilkinson. Herstellung von Papier mit selbsttonender Chlorsilbergelatine durch Sensibilisierung von Hand (Brit. Journ. of Photogr. **1916**. 240; Phot. Ind. **1916**. 381; Phot. Corr. **53**. 376). Die nachträgliche Bromierung und Chlorierung von gewöhnlichem gesilberten Albuminpapier bei Eisenoxalatentwicklung scheint sich nach Phot. Rundsch. **1915**. 223 nicht bewährt zu haben. — Die Bedeutung des Kochsalzvorbades bei Auskopierpapieren (Phot. Chron. **1916**. 182). — Die Verwendung von Stärke zur Herstellung absolut matter Auskopier- und Entwicklungspapiere (Phot. Chron. **1916**. 25). — Mattalbuminpapier soll von flauen Negativen beim Abschwächen der Lichter mit Kochsalzlösung kontrastreiche Bilder erzeugen (Phot. Welt **1915**. 21; Phot. Wochenbl. **41**. 149; Phot. Ind. **1915**. 583). — P. Hanneke. Verarbeitung von Matt- und Glanzalbuminpapieren (Atelier d. Photogr. **1915**. 50).

Tonungen. Chlorsilber- und Silbercitratpapiere verhalten sich nach F. Formenstecher derart gegenüber ihrem Feuchtigkeitsgehalte und der Lichtzufuhr, daß bei feuchtem Papier und mäßiger Lichtzufuhr rote und weiche Bilder, bei trocknem Papier und starker Lichtzufuhr blaue und harte Bilder erhalten werden. Die Resultate werden auf Grund kolloidchemischer Anschauungen erklärt (Atelier d. Photogr. **1916**. 82). — Derselbe Forscher schrieb der Koagulation des kolloiden Silbers beim Zustandekommen der Färbungen im Tonfixierprozeß eine ausschlaggebende Rolle zu. Auch die Färbungen im Gold-, Platin-, Schwefel- und Bleitonungsprozeß glaubt er zwanglos nach kolloidchemichen Auffassungen erklären zu können (Atelier d. Photogr. **1916**. 91). — Zur Erreichung einer starken Tonwirkung in Platinbädern empfahl J. Milbauer eine Reduktion des Kaliumplatinchlorids zu -chlorür in den Bädern vorzunehmen. Als Reduktionsmittel ist Kaliumdithionat geeignet (Phot. Corr. **52**. 137). — O. Kühn. Platindrucke von weichen Ne-

gativen (Wien. Mitt. **20.** 36). — Vorschriften für Platintonung mit Kaliumplatinchlorür in citronensaurer Lösung (Phot. Wochenbl. **41.** 181). — Platintonung von Auskopierpapieren (Wien. Mitt. **20.** 214). — E. Valenta. Palladiumsalze als Ersatz für Platinsalze beim Tonen im Auskopierprozeß (Phot. Corr. **53.** 165). — Als Ersatz für die Platintonung lassen sich nach H. Wandrowsky auch mit Hilfe von Kaliumpalladiumchlorür, Iridiumkaliumsesquioxyd und Kaliumosmiumtrichlorid technisch gleichwertige Tonungen durchführen. Wirtschaftlichen Vorteil bietet nur das Palladiumsalz (Phot. Ind. **1915.** 564). — Auch Trapp und Münch empfehlen als Ersatz für Platin ein Palladiumgoldtonbad (Phot. Rundsch. **53.** 69). — Die als Ersatz für Platintonung in Betracht kommenden goldhaltigen und goldfreien Bäder wurden von F. Formenstecher zusammengestellt (Atelier d. Photogr. **1916.** 19). — Die Verwendung einer schwefelsäurehaltigen Lösung von Osmiumammoniumchlorid (Wien. Mitt. **20.** 214). — Nach O. Mente läßt sich der Effekt der Platintonung auch durch geeignete farbige Entwicklung und direkte Tonung von Entwicklungspapieren erreichen (Atelier d. Photogr. **1916.** 34). — Eine neue Vorschrift zum Tonen von Auskopierpapieren nach dem Fixieren in Goldrhodanid wurde Brit. Journ. of Photogr. **1916.** 267 gegeben (Phot Corr. **53.** 376; Phot. Ind. **1916.** 400). — Die Eigenschaften des Rhodanammoniums in Tonbädern (Phot. Rundsch. **53.** 11; Phot. Chron. **1916.** 5; Phot. Corr. **53.** 115). — Eine Vorschrift für ein haltbares Tonfixierbad aus Rhodangold und Natriumacetat wurde Wien. Mitt. **20.** 511 angeführt. — Wolframsaures Natron für rote Töne in Rhodangoldbädern (Wien. Mitt. **20.** 247). — O. Kühn. Weinsäure- oder Citronensäurethiocarbamidbad für Tonung von Auskopierpapieren (Wien. Mitt. **20.** 75; Phot. Ind. **1915.** 241). Die Farbtöne gewisser Auskopierpapiere bei einfachem Ausfixieren (Wien. Mitt. **21.** 78). — H. Schmidt. Sachgemäße Zusammensetzung und Handhabung des Tonfixiersalzes (Phot. Ind. **1916.** 387). — H. W. Winter. Schwefeltonung für Auskopierpapiere (Phot. Rundsch. **53** 225). — Die Zersetzung des Bleithiosulfats verläuft nach H. Perkins und A. Th. King bei überschüssigem Natronsalz gemäß der Formel: $PbS_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 = PbS + 4S + 3Na_2SO_4$ und bei Abwesenheit des Natronsalzes: $4PbS_2O_3 = PbS + 4S + 3PbSO_4$. — Vergleiche ferner: Tonung von Auskopierpapieren mit Thiocarbamid (Revue Photogr. du Sud-Est **1913.** 744; Phot. Wochenbl. **41.** 21). — Gold- und Platintonbad für Mattalbumin (Phot. Rundsch. **52.** 135). — Einfluß der Konzentration des Kochsalzbades und der Dauer seiner Einwirkung auf den Ton der selbsttonenden Celloidinpapiere (Phot. Chron. **1916.** 64). — Lokale Tonung mit Gold, Platin und Uran bei Auskopierpapieren (The Camera **1916.** 185; Phot. Ind. **1916.** 381). Tonbad für altgelagertes Auskopierpapier mit hohem Alaungehalt (Wien. Mitt. **20.** 407).

Entwicklung ankopierter Bilder. E. Valenta empfahl für die Entwicklung ankopierter Bilder auf Chlorsilberauskopierpapier einen Metolhydrochinonentwickler, der mit Citronensäure angesäuert wurde (Eders Jahrb. **28.** 135). — G. Balagny kopierte etwa den vierten Teil der für volles Auskopieren erforderlichen Zeit und rief mit bleiacetat-

haltiger Gallussäure hervor (Phot. Rundsch. **52**. 203). — O. Kühn entwickelte ankopierte Aristcpapiere mit Pyrogallolmetol (Wien. Mitt. **20**. 208; Phot. Wochenbl. **41**. 181). — M. Frank behandelte ankopierte Bilder mit Pyrogallolsulfit (Wien. Mitt. **21**. 246). — Ferner wird empfohlen, die Chlorsilberkopie durch Behandeln mit Bromkalium zunächst in Bromsilber zu überführen und dann mit Hydrochinonsulfit zu entwickeln (Popular Photography **1913**. 343; Apollo **1913**. 281; Phot. Wochenbl. **41**. 37). — Saurer Metol- und Metolhydrochinonentwickler für ankopierte Bilder auf Chlorsilberauskopierpapieren (Phot. Corr. **52**. 385).

3. Verfahren mit Chromsalzen.

Nach H. Croeber ist die geeignetste Art von Gummi arabicum die glasige, die im Gegensatz zur getrübten nur kurze Zeit am Baumstamm verweilt hat. Bei Verwendung der getrübten, unlöslicheren Art treten unreine Weißen auf. Senegal Gummi hat sich besonders bewährt (Phot. Rundsch. **52**. 46; Kolloid-Zeitschr. **18**. 125). — Nach Blatchford sollen Fischleimschichten mit Ammoniumbichromat an Stelle von Monochromat sensibilisiert werden. Bei höherem Gehalt wie 4—6% Chromsalz in der Sensibilisierungslösung wirkt die Lichtabsorption ungünstig. Chromsäure kann zur Neutralisation des überschüssigen Ammoniaks dienen (The Proceß Jear Book 1912/13; Chem. Ztg. **1914**; Repert. 199). — Eine Sensibilisierungslösung für Gummidruck, die durch ihren Gehalt an Kupfersulfat und Eiweiß bemerkenswert ist, gibt Renger-Patsch an (Bayr. Industr.- und Gewerbeblatt **1915**. No. 50; Phot. Corr. **53**. 78). — Balagny und Carrara arbeiteten an der Verbesserung der Schnellsensibilisierung von Pigmentpapier durch Zusatz reichlicher Mengen Alkohol zum Bichromatbade (Camera Craft **1916**. 494; Phot. Ind. **1916**. 732). — Vergl. auch Oesting: Beschleunigte Trocknung durch Zusatz von Alkohol, Holzgeist, Aceton oder Schwefeläther zum Sensibilisierungsbade (Wien. Mitt. **18**. 123). — Zur Herstellung haltbarer Gummilösung soll nach H. Kühn vor allem Säurebildung in der Lösung vermieden werden (Phot. Rundsch. **53**. 1). — Von Wurm-Reithmayer wurde für den Gummidruck Formalin als Konservierungsmittel vorgeschlagen, und Natriumbichromat wegen seiner großen Wasser- und Alkohollöslichkeit als Sensibilisator (Phot. Rundsch. **52**. 205). — A. Hamm konserviert Gummilösung durch Kampfer (Phot. Rundsch. **52**. 243). — An weiteren Arbeiten sind zu erwähnen: A. E. Bawtree. Kopierprozeß für farbige Diapositive mit chromiertem Fischleim und nachträgliches Färben mit Anilinfarben (Brit. Journ. of Photogr. Suppl. Nov. 1913; Eders Jahrb. **28**. 356). — F. Behrens. Der Gummidruck (Verl. M. Krayn, Berlin). — K. Bleibtreu und Deutsche Photogravür A.-G., Siegburg. Verfahren zum Übertragen von Pigmentpapier auf Metallflächen und andere Unterlagen zwecks Bildübertragung mittels saugfähiger Zwischenlagen und pneumatischer Decke (D.R.P. 288811; Phot. Ind. **1916**. 56). — Das Grisail-Verfahren beschrieb H. Braun (Phot. Corr. **52**. 92). — A. Gürtner. Vorpräparation für Gummidruckpapier mit Gelatine und Formalinhärtung (Phot. Rundsch. **52**. 174; Apollo **1915**. 116; Phot. Wochenbl. **41**. 182; Phot. Ind. **1915**.

457; Phot. Corr. **52.** 404). — Fritz Hansen. Über die stark härtende Wirkung der Gaslichtatmosphäre auf Pigmentpapiere (Phot. Ind. **1915.** 167). — C. Kiplinger. Gummidruck auf Mattglas (Camera Craft **1916.** 78; Phot. Ind. **1916.** 364). — Die Beeinflussung der Gradation der Gummidrucke durch die Lichtstärke während des Kopierens und durch die Zusammensetzung des Auftragsgemisches wurde Phot. Rundsch. **53.** 60 diskutiert. Hierzu äußerte sich H. Kühn dahin, daß alle, ohne stark deckendes Pigment hergestellten sensibilisierten Schichten relativ weiches und schwaches Licht, stark pigmentierte Schichten aber sehr intensives Licht erfordern (Phot. Rundsch. **53.** 73). — G. A. Liebert. Das Entstehen der Strukturen in Pigmentpapieren (Phot. Chron. **1916.** 6). — Vermeidung der netzartigen Strukturen bei Pigmentbildübertrag (Phot. Rundsch. **53.** 10). — C. W. Miller. Direkter Pigmentdruck (Journ. of the Phot. Soc. of Phil. **1913.** No. 3. 25; Eders Jahrb. **28.** 378). — Nach einem Verfahren der Rotophot-Ges. Berlin kann die Gelatine, die für Pinatypie, Hydratypie und verwandte Verfahren gebraucht wird, bereits vor dem Kopieren bis zur Unlöslichkeit in Wasser gegerbt werden, ohne daß die Differenzierung des Quellungsvermögens bezw. der Farbannahme dadurch beeinträchtigt wird (D.R.P. 57^b 284805; Phot. Rundsch. **52.** 214; Phot. Wochenbl. **42.** 6; Ztschr. f. angew. Chem. **28.** II. 389). — H. Festenberg. Mitteilungen zur Praxis des Pinatypieverfahrens (Phot. Rundsch. **53.** 25). — Durch Zusatz von pulverisiertem Glas, Sand oder Bimsstein zur Pigmentgelatine erzeugt J Surry eine Rauheit des Pigmentbildes, das dadurch für die Bearbeitung mit Farbpulver oder Pastellstiften geeignet wird (D.R.P. 288677; Phot. Ind. **1915.** 729; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 41). — L. Tranchant bildet Mangansuperoxyd in der Gelatineschicht durch Baden in Permanganatlösung und benutzt es als Pigment in den später mit Bichromat sensibilisierten Schichten (Eders Jahrb. **28.** 376). — E. Wachs. Zusatz von Quittenschleim verhindert das Abschwimmen der Chromatgummischicht von keramischen Unterlagen (D.R.P. 57^b. 288329). — R. Zima beschrieb eine neue Spritztechnik des Gummidruckes (Phot. Corr. **52.** 126). — Kohlepapiere mit weißem Pigment sind unter einem Diapositiv zu verarbeiten. Die Halbtöne entstehen infolge Durchscheinens eines farbigen Papiers (Camera Craft **1915.** 497; Phot. Ind. **1916.** 141). — Photographisches Ätzverfahren von Glasplatten mit Hilfe von Albuminbichromatschichten (Wien. Mitt. **20.** 341). — Albumin soll die Lichter bei Gummidrucken rein weiß erhalten (Wien. Mitt. **20.** 510). — T. H. Greenall. Ausführliche Beschreibung des Ozobromprozesses (The Phot. Journ. of Amer. **1916.** Febr.-Heft. 54; Phot. Rundsch. **53.** 134; Phot. Ind. **1916.** 364; Phot. Chron. **1916.** 380; Phot. Corr. **53.** 281). — Ozobromdruck auf Holz und Leinwand (Wien. Mitt. **20.** 150). — Als Unterlage für Pigmentdiapositive wird Chromalbumin empfohlen (Phot. Ind. **1916.** 764).

4. Verfahren mit Eisensalzen.

Cyanotypie. Nach E. Valenta besteht eine große Anzahl der für den Cyanotypprozeß verwendeten Rohpapiere aus reiner Nadelholz-

zellulose und mineralischen Füllstoffen. Hadernzusätze und Strohzellulose fanden sich nur in dünneren Papiersorten. Der Zusatz an mineralischen Füllstoffen schwankte zwischen 6 und 14 %. Ein Lösungsgemisch aus Ferriammoniumcitrat und rotem Blutlaugensalz diente als Indikator für Reinheitsprüfung (Phot. Corr. **52**. 57) — Derselbe Forscher beschrieb die photochemischen Eigenschaften der diglykolatoferrisauren Salze und deren Verwendung in der Cyanotypie (Phot. Corr. **53**. 236) und wies auf die verschiedenen Zusätze hin, die bei den Cyanotypiepapieren eine Erhöhung der Empfindlichkeit und eine verlängerte Haltbarkeit erzeugen (Phot. Corr. **52**. 217). — H. Wandrowsky gab die Gesichtspunkte an, von denen aus das für das Eisenblau- und Eisengallusverfahren zu verwendende Rohpapier, sowie die für die Leimung dieses Papiers gebräuchlichen Papiere bewertet werden müssen. Bestimmend ist in allen Fällen Aufsaugefähigkeit und Adsorptionswirkung auf die lichtempfindlichen Salze bezw. deren Umwandlungsprodukte (Papier-Ztg. **41**. (1916) 1058 und 1079; Koll. Ztschr. **19**. 250). — Neuerungen in der Art des Schichtträgers brachte das Verfahren der Dürener Fabrik präparierter Papiere, nach dem ein Wiederkopieren der Zeichnungen dadurch verhindert wird, daß das Lichtpauspapier mit einem wasser- und säurebeständigen lichtundurchlässigen Aufstrich versehen wird (Antiheliospapier) (Papier-Ztg. **1914**. 686). — A. Ritschard und H. Renck stellten durchsichtiges Lichtpausleinen durch Behandeln appretierten Rohleinens mit Ölfirnis auf der einen und mit gelatinehaltiger Lichtpausmasse auf der anderen Seite her (D.R.P. 57^b. 294201; Phot. Corr. **53**. 415). — Eine größere Lichtbeständigkeit der Eisenblaubilder wurde durch nachträgliche Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd erreicht (Camera Craft **1913**. 477; Phot. Wochenbl. **40**. 17). — Schwarztonung von Blaueisendrucken wurde durch Überführung in komplexes Silbersalz und Wiederentwicklung mit Oxalat (Wien. Mitt. **20**. 182) und durch Behandeln mit Pottasche und Tannin erzielt (Wien. Mitt. **20**. 341). — Um Eisenblaudrucke in tiefschwarzen, violettschwarzen und sepiafarbenen Tönen zu erhalten, benutzt Th. Sommer Boraxbleichung und Tonung in Gallussäure (Phot. Welt **1915**. 21; Phot. Wochenbl **41**. 142). — Verschiedene Umtonungen von Eisenblaudrucken nach Schwarz (mit Tannin oder Gallussäure), nach Grün (mit Eisensulfat), nach Lila (mit Borax, Kaliumoxalat, Rhodankalium), nach Violett (mit Bleiacetat) wurden Phot. Rundsch. **53**. 128 besprochen. — Über die Überführung von Eisenblaubildern in Silber- und Quecksilberbilder vergl. Phot. Chron. **1915**. 283.

Kalitypie. Die Selbstherstellung und Verarbeitung des Eisensilberpapiers beschrieb A. J. Jarman (The Photogr. Times **1915**. 330; Phot. Wochenbl. **41**. 182). — J. M. Sellors. Genaue Ausführung des Kalitypieverfahrens mit Angabe der Zusammensetzung der Bäder (Brit. Journ. **1916**. 304; Phot. Ind. **1916**. 514). — J. Thomson. Vorschriften für den Silberplatindruck (Phot. Ind. **1915**. 770; Phot. Rundsch. **53**. 38). — Kaliumbichromat soll im Hervorrufer die Gradation der Platindrucke härter machen (American Phot. **1916**. 334; Phot. Ind. **1916**. 593). — De Fabro setzte der Sensibilisierungslösung für Kalityppapier Kaliumpermanganat zu, um das im käuflichen Ferrioxalat vorhandene Ferrosalz

zu oxydieren (Phot. Corr. **53**. 78). Nach dem englischen Pat. 11193 bestehen die wesentlichen Bestandteile der Präparierlösung de Fabros in Ferrioxalat, Oxalsäure, Eisenchlorür und Silbernitrat. Soda oder Oxalat dient als Entwickler, Natriumthiosulfat als Fixierer (Brit. Journ. of Photogr. **1913**. 461; Eders Jahrb. **28**, 377). — Nach D.R.P. 261342 wollen G. W. Leighton und C. S. Babcock das Platinotyppapier ersetzen, indem sie das Papier mit einer Mischung von Silbersalz und Eisenoxalat präparieren, dem eine kleine Menge eines Quecksilbersalzes zugesetzt ist (Phot. Ind. **1913**. 1068; Eders Jahrb. **28**. 363). — Vergl. ferner über die Herstellung eines Silbereisensalzpapieres mit Urangehalt zur Erzielung platinartiger Töne in Phot. Chron. **1915**. 387; Phot. Rundsch. **52**. 234, und weitere Vorschriften für das Eisensilberverfahren in Phot. Chron. **1916**. 181 und 352.

5. Verschiedene Positivverfahren.

In Phot. Corr. **53**. 237 wurde darauf hingewiesen, daß verschiedene, als neu angegebene Kopierverfahren auf ältere, bereits von Niépce de Saint-Victor gemachte Beobachtungen zurückzuführen sind, nach denen Jod- und andere Dämpfe sich an den schwarzen Stellen eines Kupferstiches oder einer gedruckten Schrift kondensieren und ihrerseits die Herstellung von Kopien ermöglichen. — Von A. Miethe wurde eine neue Ausführungsform der Daguerreotypie mitgeteilt, die von gesilberten Glasplatten ausgeht. Die Einzelheiten der Versilberung, der Politur, des Jodierens, Kopierens, Entwickelns und Vergoldens werden genau beschrieben (Phot. Rundsch. **52**. 65). — Ein Verfahren zur photographischen Aufnahme von Palimpsesten, mittels eines Ultraviolett nicht absorbierenden Objektives und bei ultravioletter Beleuchtung, wobei die radierte Primärschrift infolge ihrer Ultraviolettabsorption und Nichtfluoreszenz inaktinisch bleibt, wurde von G. Kögel ausgearbeitet (D.R.P. 57^{b}. 288327). — Das Verfahren von J. H. Christensen zur Herstellung von Bildern auf photographischem Wege wird dadurch gekennzeichnet, daß ein Bild, welches in einer, lichtempfindliche Metallverbindungen enthaltenden Schicht, aus für Wasser undurchdringlichen Kolloiden durch Belichten und Entwickeln erzeugt wurde, als Schablone für diffundierende Flüssigkeiten benutzt wird (D.R.P. Kl. 57^{d}. 289629). — Die Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., Berlin-Steglitz führt ein neues Verfahren aus zur Herstellung von Bildern mittels Diffusion von Farbstoffen in eine aufsaugende Schicht (D.R.P. angem. 57^{d}. 14794). — The Hess-Ives Comp. Philadelphia. Verfahren, photographische Farbträgerkopien im Wege der Farbstoffübertragung auf ein einziges, mit einer Gelatineschicht versehenes Bildaufnehmerblatt zu übertragen (D.R.P. angem. 57^{b}. 62960). — Die aus Amerika stammende Wernertypie benutzt das von den Gebr. Lumière bei der Autochromie angegebene Umkehrverfahren zur Schnellphotographie auf Negativpapier, das gleichzeitig das Positiv liefert (Eders Jahrb. **28**. 341). — Bei der Präparation gewöhnlicher Salzpapiere durch Badeprozeß setzen Moss und Wade der Chlorsalzlösung eine gewisse Menge Bichromat und Bromkalium zur Erreichung größerer Tiefenwirkung zu, die durch An-

wendung schwach alkalischer Silbersalzlösung noch erhöht werden kann (Phot. Rundsch. **52.** 161; Phot. Chron. **1915.** 246). — Vorschriften für die Herstellung eines reinen Chlorsilberpapiers ohne Kolloide wurden gegeben in The Camera **1915.** 369; Phot. Ind. **1915.** 448). — Fr. Hocke. Lichtbilder auf Stoffgeweben (Wien. Mitt. **21.** 22). — E. Irmenbach. Farbige Photogramme auf Wolle und Seide mit Hilfe von Pigmentdruck, Einbeizen durch Chrom- und Eisensalze, Cyanotypie oder Buntdruck (Wien. Mitt. **21.** 278). — Eine einfache Methode zur Übertragung von Auskopier- und Bromsilberbildern auf Seide, Satin und Leinen wurde Phot. Ind. **1916.** 732 beschrieben.

Sensibilisierung von Seide mit Chlorsilber (The Camera **1915.** 751; Phot. Ind. **1916.** 140). — E. Pickmann beschrieb ein Verfahren des Uransilberdruckes (Eders Jahrb. **28.** 366) — M. Sandig färbte den Grund von Photographien dadurch, daß die Emulsionsschicht der Bilder mit einer alkalischen, mit Hydrosulfit versetzten Lösung eines durch Oxydation entwickelbaren Farbstoffs getränkt wurde (D.R.P. 268302; Chem.-Ztg. **1914.** Rpt. 44; Eders Jahrb. **28.** 371). — Von A. Traube wurde eine neue Modifikation der Diachromie angegeben. Wie früher Jodsilber, so dient jetzt Schwefelsilber bzw. Ferrocyankupfer als Adsorbens für den basischen Farbstoff (Phot. Rundsch. **53.** 150; Phot. Corr. **53.** 403). — P. Goedrich studierte den Einfluß der Sulfurierung auf die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Naturasphalte. Die Sulfurierung mittels Chlorschwefel ist mehr ein Substitutions- als ein Additionsvorgang. Der Sauerstoff spielt beim Unlöslichwerden des Asphalts im Licht eine Rolle als Katalysator. Die Sulfurierung erhöht die Empfindlichkeit, die sich auf den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums erstreckt. Die bei Asphaltlösungen vorhandenen Absorptionsbänder in Blau und Gelb verschwinden in den sulfurierten Produkten (Ber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien. Abt. IIa. 124. Bd. mathem.-naturw. Kl.; Phot. Corr. **52.** 221). Nach weiteren Untersuchungen desselben Forschers erfährt die Lichtempfindlichkeit der Petrolasphalte gegenüber derjenigen der Naturasphalte durch Sulfurierung mit Chlorschwefel eher eine Schwächung als eine Steigerung (Phot. Corr. **53.** 169). — Molisch stellte Photographien auf Laubblättern in dem Sinne her, daß das Chlorophyll dem Silbersalz, das Stärkekorn dem Silberkorn und Jod dem Entwickler entsprach (Phot. Ind. **1915.** 284). — F. D. Burt. Praktische Winke zur Reproduktion von Strichzeichnungen, Schwarz- und Weißblättern, wie auch von Photographien (American Photography **1916.** 18; Phot. Ind. **1916.** 273). — Als Zusatz zur Papierleimung für photographische Zwecke empfahl M. Roth schwer- und unlösliche Fettseifen, die verhindern sollen, daß die Silbersalzemulsionen mit den in der Papierfaser befindlichen metallischen Verunreinigungen in Reaktion treten (D.R.P. 57^b. 285562; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 390). — H. Beck und E. Jacobi. Verfahren zur photochemischen Herstellung von Druckformen aus entwickelten, fixierten, gewässerten und erhitzten Gelatinesilberbildern (D.R.P. 57^d. 284071). — P. v. Schrott. Verfahren zur Herstellung ätzfähiger Kopien unter Verwendung von Bromsilbergelatine (D.R.P. angem. Sch. 57^d. 50019). — Ein neues photokeramisches Verfahren mittels

bichromathaltigem Eiweiß wurde Phot. Ind. **1915.** 225 beschrieben. — J. Behrbohm. Die Verfahren der Photokeramik (Atelier d. Photogr. **1916.** 61). — Auf folgende, in Eders Jahrb. **28.** veröffentlichten Berichte über die Fortschritte in den verschiedenen photomechanischen Verfahren sei nur kurz hingewiesen. Lichtdruck und verwandte Verfahren, S. 391; Photolithographie und verwandte Verfahren, S. 402; Farbendruckverfahren, Bronzedruck, dazu gehörige Maschinen und Farben, S. 493; Heliogravüre, Schnellpressentiefdruck, S. 461; Flachdruck, verschiedene darauf bezügliche Verfahren, künstliche Lithographiesteine, Pressen und Farben, S. 407; Hochdruck, dazu gehörige Raster, Ätzmaschinen, Druckpressen, Apparate und Farben, S. 439.

XVI. Wirkungen fremder Energiearten auf Bromsilbergelatine.

1. Einwirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen.

Ein Vergleich zwischen reiner Lichtwirkung und Röntgenwirkung auf Bromsilber führte Lüppo-Cramer zu der Annahme, daß Röntgenstrahlen das erste Keimsilber in höher disperser Form abscheiden als reine Lichtstrahlen, wobei die Annahme einer primären Zerstäubung durch Röntgenstrahlen ebenso entbehrlich sei wie bei der Lichtwirkung. Bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen sei die Bildung zahlreicherer, aber kleinerer Zersetzungszentren (hervorgerufen durch Halogenabspaltung und Silberkeimbildung) als wie bei reiner Lichtwirkung wahrscheinlich (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 313). — Auch J. K. A. Wertheim-Salomonson verglich die Wirkung von Röntgenstrahlen mit derjenigen von Lichtstrahlen auf Bromsilbergelatine und fand, daß die Neigung der charakteristischen Kurven im Gebiete korrekter Exposition für Licht beträchtlich größer ist wie für Röntgenstrahlen, weil die Schicht Lichtstrahlen stark, Röntgenstrahlen nur mäßig absorbiert. Entgegen der Lichtwirkung, die vorwiegend an der Schichtoberfläche eintrete, verteile sich die Röntgenwirkung gleichmäßig durch die Dicke der Schicht. Diese Befunde sind für die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen von Bedeutung (Fortschr. d. Röntgenstr. **23.** 509; Zentralbl. für Röntgenstr. **1916.** 176).

Fr. Dessauer und B. Wiesner beschreiben in ihrem Kompendium der Röntgenaufnahmen und Röntgendurchleuchtung eingehend die photochemischen Hilfsmethoden (Verl. O. Nemmich, Leipzig 1915). — Von W. Friedrich und P. P. Koch wurde mittels Röhrenphotometer eine Methode zur Bestimmung der relativen Werte der Intensität der Röntgenstrahlen ausgearbeitet (Ann. d. Phys. **1914.** 399; Zentralbl. f. Röntgenstr. **1915.** 110). — Bei der Höchstmessung von Röntgenstrahlen auf photographischem Wege beobachtete F. Voltz, daß die Werte der Wehneltskala von dem Charakter der photographischen Platte, nicht aber von der Art des Entwicklers abhängig ist. Die absolute Zuverlässigkeit der photographischen Meßmethode sei daher nicht einwandfrei (Phys. Zeitschr. **1915.** 306; Zentralbl. f. Röntgenstr. **1915.** 410; Chem. Zentralbl. **1915.** II. 871). — Dagegen hielt J. Wertheim-Salomonson für praktische Zwecke die photographische Härtemessung für genügend (Phys. Zeitschr. **16.** 389; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 44). — Bei einer Diskussion der Arbeiten Bela Alexanders (vergl. Phys. Zeitschr. **16.** 141; Chem.

Zentralbl. **1915**. I. 1193) fand P. Knipping, daß die X-Strahlen bei der Erzeugung von Raumtiefe keine wesentliche Rolle spielen, sondern daß auch Licht auf dem Bilde eine solche erzeugen könne (Phys. Zeitschr. **19**. 280). — A. Landouzy. Röntgenplatten aus biegsamen und nicht brennbaren Gelatinehäutchen (Compt. rend. **1915**. Bd. 160. 21; Zentralbl. f. Röntgenstr. **1916**. 367; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 647). — C. Vaillant erzielte auf Bromsilbergelatinepapier unter Zuhilfenahme eines Verstärkungsschirmes und bei Entwicklung mit Hydrochinonpottasche gute radiographische Negative (C. r. de l'Acad. des sciences **159**. 498; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 1045). — H. Schwarz. Über den Ersatz von Röntgenplatten durch Bromsilberpapier (Zentralbl. f. Röntgenstr. **1916**. 368). — Rivier und Dupoux wandten für Röntgenphotographien Metallplatten an. Nach dem Fixieren ist das Positiv sichtbar. Harte Strahlen ermöglichen Expositionen von nur 6—60 Sekundendauer (C. r. de l'Acad. des sciences **160**. 146; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 646). — Mehrere Arbeiten beschäftigten sich während der Berichtzeit mit dem Verlaufe der Bahnen der α-Teilchen und dem Nachweis desselben auf photographischem Wege. D. Bose wies durch photographische Aufnahmen nach der Wilsonschen Expansionsmethode die Ionisationsbahnen von H-Teilchen nach, die durch Zusammenstoß von α-Teilchen bei ihrem Durchgange durch Wasserstoff mit H-Atomen erzeugt werden. Gleichzeitig ließen sich die Bahnen der stoßenden, abgelenkten α-Teilchen bestimmen (Phys. Zeitschr. **17**. 388; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 716). — S. Kinoshita und H. Ikeuti bestimmten die Bahnen und die Reichweite der α-Teilchen des Radium C durch Einwirkung auf Bromsilbergelatine (Philos. Magazine **29**. 420; Chem. Zentralbl **1915**. I. 871). — H. Ikeuti setzte eine Eisenkugel der Einwirkung von Radiumemanation aus, ließ sie auf die Schichtseite einer photographischen Platte aufschlagen und machte so die α-Strahlenbahnen des Ra A deutlich sichtbar (Philos. Magazine **32**. 129; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 715). — W. Michel zeigte bei seinen Untersuchungen über die Wirkungen der α-Teilchen auf die photographische Platte, daß die hervorgerufenen, mikroskopisch kleinen Schwärzungen durch den Entwicklungs- und Fixierprozeß praktisch keine Größenänderung erleiden. Die Reichweite der α-Strahlen von Polonium in Bromsilbergelatine wurde zu 23 $\mu\mu$ ermittelt (Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung **68**. Wien. Sitz.-Ber. Bd. **123**. 1955; Phys.-Chem. Zentralbl. **11**. 35). — R. R. Sahni benutzte zur photographischen Untersuchung radioaktiver Strahlen die „Laternenplatten" von Wratten und Wainwright. α-Strahlen erzeugen geradlinige, radial von einem Kern ausgehende Spuren. β- und γ-Strahlen lassen die radialen Ausläufer des Kerns nicht erkennen (Philos. Magazine **29**. 836; Chem. Zentralbl. **1915**. II. 305). — Auch H. P. Walmsley und W. Makower stellten Untersuchungen über den photographischen Effekt der einzelnen α-Partikel an (Manchester Lit. and Phil. Soc. 7. April 1914; Nature **93**. 288; Phys.-Chem. Zentralbl. **11**. 36. — Dieselben Forscher wiesen auf photographischem Wege die Einwirkung eines starken Magnetfeldes auf den beim Zerfall von Radium A auftretenden Rückstrom von Radium B nach (Philos. Magazine **29**. 253;

Chem. Zentralbl. **1915**. I. 822). — H. Hinterberger zeigte, daß aus der Leuchtmasse sogenannter Radiumuhren zweierlei Ausstrahlungen auf photographische Schichten wirken. Die sichtbare Strahlung, die wie gewöhnliches Licht wirkt und die unsichtbare Radiumstrahlung. Die sichtbare Strahlung wird nach Phosphoreszenz und Dauerleuchten unterschieden, sie wird im ersten Falle durch Licht, im zweiten durch Radium erregt (Wien. Mitt. **21**. 320). — A. Imhof bediente sich bei seinen Studien über die Durchlässigkeit von Metallblättern gegenüber radioaktiven Strahlen bei Uranoxyd des photographischen Nachweises (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**. 171; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 2).

2. Einwirkung von Gasen.

Während sich die positive, d. h. entwickelungsbeschleunigende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf während der Reifung entstandene Schleierkeime leicht nachweisen läßt, ist nach Lüppo-Cramer diese Einwirkung auf das durch Belichtung entstandene Silber gering und schwer nachweisbar. Die negative Wirkung des dampfförmigen Wasserstoffsuperoxyds auf das latente Bild ist bei längerer Einwirkung dagegen weitgehend (Phot. Corr. **52**. 135). — Die sogenannten photechischen Wirkungen lassen sich nach Lüppo-Cramer in vielen Fällen auf Wasserstoffsuperoxyd zurückführen und durch Katalysatoren, die die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beschleunigen, verhindern. Zu diesen gehören Eisenvitriol, Eisenchlorid, Kaliumferrioxalat, Kupfervitriol, Mono- und Bichromate, Urannitrat, Jodkalium bei Gegenwart von Alkali und kolloidales Silber. Besonders bewährte sich Mangansuperoxyd als Katalysator. Die hohe Empfindlichkeit panchromatischer Platten gegen photechische Wirkungen beruht auf der leichten Zersetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch Isocyanine. Als praktische Anwendung älterer und neuerer Versuchsergebnisse kann man die Haltbarkeit der in Papier (Holzschliff, Harzleimung) verpackten Platten dadurch erhöhen, daß man das Papier mit den genannten Katalysatoren imprägniert odet es durch längere Dunkellagerung „sterilisiert" (Phot. Ind. **1916**. 649 und 712). — R. E. Liesegang und Lüppo-Cramer besprachen die Einwirkung verschiedener Gase wie Formaldehyd, Phosphorwasserstoff, Leuchtgas, Acetylen, Schwefelwasserstoff bei Verteilung in atmosphärischer Luft auf Bromsilbergelatine (Phot. Ind. **1915**. 43 und 88; Phot. f. Alle **1915**. 38; Phot. Wochenbl. **41**. 111). — Lüppo-Cramer warnte vor den Dämpfen schwefeliger Säure, die sich aus angesäuertem Fixierbad entwickeln und auf die in der Nähe aufbewahrten Platten einwirken können (Phot. Ind. **1916**. 761). — Vergl. auch Lüppo-Cramer. Laboratoriumsluft und lichtempfindliche Schichten (Phot. Ind. **1915**. Heft 6). — Die photochemische Wirkung der Harze auf die photographische Platte erklärte Vignolo-Lutati dadurch, daß die Bildung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd während der Autoxydation der Harze von einer Ausstrahlung begleitet wird, deren Auftreten mit der während der chemischen Reaktion stattfindenden Energieänderung im Zusammenhang steht (Eders Jahrb. **28**. 267).

In Ergänzung der Arbeiten von Matuschek und Henning (Eders

Jahrb. **1912**. 384) stellten J. H. Mathews und L. H. Dewey bei ihren Untersuchungen über das Auftreten photochemisch wirksamer Strahlen bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen fest, daß die gefundene Wirkung auf die photographische Platte nicht durch Strahlen irgend welcher Art, sondern durch gasförmige Reaktionsprodukte bedingt ist (Chem. Zentralbl. **1913**. I. 1908; Journ. of phys. Chem. **17**. 230). — Über sachgemäßes Aufbewahren von Platten und Papieren vergl. Phot. Rundsch. **53**. 9).

XVII. Verschiedenes.

Nach den Ausführungen E. Goldbergs auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, Leipzig 1916, äußert sich der Lichthof bei photographischen Platten auf solchen Aufnahmen, die starke Lichtkontraste aufweisen, in Form von hellen Säumen oder Kreisen, die die hellen Gegenstände umgrenzen. Da diese Erscheinung sehr störend auftritt, so werden in vielen Fällen lichthoffreie Platten benutzt. Der Vergleich zwischen verschiedenen Sorten lichthoffreier Platten ist ziemlich schwierig, da die Stärke des Lichthofes von der Dicke des Glases, vom Brechungsexponenten des Hintergusses usw. abhängt. Bis jetzt wurde die Lichtstärke ermittelt, die notwendig ist zur Erzielung eines Lichthofkreises um eine punktförmige oder engbegrenzte Stelle. E. Goldberg bestimmte dagegen die Stärke des Schleiers, der infolge der Lichthoferscheinung auf einer vom Licht verdeckten Stelle der Platte entsteht. Um die Stärke dieses Schleiers unabhängig von der Belichtungszeit festzustellen, wird auf dieselbe Platte ein Graukeil kopiert und mit Hilfe eines Schwärzungsmesser die Stelle des Keils ermittelt, die dem Schleier auf den vom Licht verdeckten Stellen der Platte entspricht. In einer Tabelle werden die Ergebnisse zusammengestellt, aus denen zu ersehen ist, daß die Platten mit einer rot gefärbten Zwischenschicht bei weitem die besten sind, was die Vermeidung des Lichthofes anbetrifft (Bericht in der Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 394; Phot. Ind. **1916**. 665). — M. Frank stellte die Ursachen des Lichthofes zusammen und beschrieb die Möglichkeiten der Vermeidung (Wien. Mitt. **20**. 340). — P. Konklin bestätigte aufs neue, daß sich der Lichthof durch Anwendung mehrfach übereinandergegossener Bromsilbergelatineschichten vermeiden läßt (Phot. Ind. **1915**. 477). — Die Entfernung des Lichthofes durch Wiederentwickeln nach vorhergegangenem Ausbleichen wurde empfohlen in Phot. Wochenbl. **42**. 148. — Beschleunigte Oberflächenentwicklung zur Vermeidung der Lichthofbildung (Wien. Mitt. **20**. 277). — Zur Vermeidung des Lichthofes wurden geeignete Mischungen für die Präparierung der Plattenrückseite empfohlen in Phot. Rundsch. **52**. 233. — Lüppo-Cramer beschrieb die Herstellung von Mangandioxydgelatine, wobei das Dioxyd in hochdisperser Form durch Umsetzung zwischen Permanganat und Manganosulfat vollzogen wird. Die Schichten eignen sich gut als Schutz gegen Lichthof und sind durch Bisulfit leicht zu entfärben (Koll. Zeitschr. **19**. 241). — Nach Joh. Herzog u. Co.-Hemelingen kann durch die Anwendung von grün gefärbten Plattenglas dem Auftreten des Lichthofes entgegengewirkt werden (G.M. Nr. 643308). — Eine zusammenfassende Abhandlung über Fortschritte

und Neuerungen bei der Herstellung und Verwendung photographischer Präparate lieferten J. M. Eder und E. Valenta (Chem. Ind. **39.** 180). — M. Frank. Allgemeinverständliche Darstellung der Photochemie photographischer Vorgänge (Atelier d. Photogr. **1915.** 91). — H. Schmidt. Zusammenstellung der gebräuchlichen photographischen Chemikalien und Reagenzien (Phot. Chron. **1915.** 108). — F. Fritz. Beitrag zur Geschichte der Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze (Eders Jahrb. **28.** 151; Cöthen 1914). — Hinweise für die Vermeidung und Verbesserung von Fehlern finden sich in folgenden Arbeiten: H. Müller. Die Mißerfolge in der Photographie und die Mittel zu ihrer Beseitigung (W. Knapp, Halle a. S.). — O. Mente. Für die Verbesserung harter Negative kommt neben der Persulfatabschwächung (nach Lumière) und der Ausbleichung und Wiederentwicklung des Silberbildes (nach Eder und Namias) auch das Kopieren vom gebleichten Negativ in Betracht. — Von den Gebr. Lumière wurde das Behandeln des zu harten Negativs mit einer, vorwiegend die an Silber armen Stellen färbenden, Indulinlösung empfohlen. Für das sicherste Verfahren hält O. Mente das Umkopieren über ein Diapositiv. Für sehr stark unterbelichtete Negative empfiehlt sich die Anwendung von Sublimatbleichung und eine in der Aufsicht hergestellte Reproduktion von der mit Asphalt hinterkleideten Platte. Auch das Becquerelsche Nachkopierverfahren bei Auskopierpapieren kann dazu dienen, die harte Gradation eines Negativs auszugleichen. Bei Entwicklungspapier bewährte sich das Entwickeln mit verdünntem Entwickler sowie die getrennte Entwicklung (Anentwickeln mit konzentriertem Entwickler und Ausentwickeln in Wasser) und die intermittierende Entwicklung. Die Verfahren von Mercier, Sterry und Namias beruhen auf der Entwicklungsverzögerung in den Lichtern durch Vorbehandlung mit oxydierenden Lösungen (Atelier d. Photogr. **1916.** 2 und 10). — Klimsch und Cie. Verfahren zum örtlichen Abschwächen, Verstärken und Färben. An Stelle des Wassers werden Lösungsmittel empfohlen, die, ohne auszufließen, allmählich in die Bildschicht eindringen, wie Glycerin (D.R.P. 57^b. 290719). — L. Gevaert vermeidet Entladungsfunken bei Films durch Auftragen einer Dextrinschicht auf der Rückseite (Franz. Pat. 459870; La Photographie **1914.** 48; Eders Jahrb. **28.** 333). — Nach Lüppo-Cramer ist bei der Belasschen Methode zur Herstellung von Duplikatnegativen der Haupteinfluß beim Zustandekommen der Reaktion der Chromgerbung zuzuschreiben, während die Solarisation eine untergeordnete Rolle spielt (vergl. auch die Arbeiten von Eder und Pizzighelli (Phot. Rundsch. **53.** 55; Koll. Zeitschr. **18.** 171). — Auch nach E. Stenger ist die Verringerung der Entwicklungsfähigkeit des solarisierten Bildes durch Gerbung der Gelatine maßgebend. Steigende Kopierdauer bei der mit Bichromat sensibilisierten Bromsilbergelatine führte bei konstanter Entwicklungszeit zu einem Optimum der Gradation. Diese wird mit steigender Entwicklungszeit bei konstanter Kopierzeit härter. Den gleichen Effekt bewirken stärkere Bichromatlösungen und eine Nachbelichtung der gewaschenen, bichromatfreien Schicht (Phot. Rundsch. **52.** 157). — P. Hanneke beschrieb die An-

wendung von Filmmaterial für die Herstellung von Duplikatnegativen mittels des Bichromatverfahrens (Phot. Rundsch. **53**. 77). — A. Dyroff stellte Duplikatnegative über ein Diapositiv mittels des Öl- oder Gummidruckes her. Dadurch erhalten alle von dem Duplikatnegative hergestellten Abzüge von vornherein den Charakter eines Kunstdruckes (D.R.P. 57^{b}. 287985; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 606). — Rob. Renger-Patzsch gewann von unterexponierten Negativen durch Herstellung eines Duplikatnegativs von dem unfixierten ersten Negativ noch brauchbare Resultate (Phot. Ind. **1916**. 159). — P. Hanneke. Die Verbesserung harter Negative nach dem Ederschen Ausbleichverfahren und durch Vermittlung eines Duplikatnegativs (Atelier d. Photogr. **1916**. 61). — M. Kundt. Charakterisierung verschiedener Verfahren zur Herstellung von Duplikatnegativen (Phot. Chron. **1916**. 137). — Herstellung von Duplikatnegativen mit Hilfe der Solarisation (Wien. Mitt. **20**. 304). — Duplikatnegative nach dem Ausbleichverfahren (Phot. Chron. **1916**. 286). — Die Luminographie, eine Variante der Playertypie, benutzt phosphoreszierende Leuchtplatten, um von Druckschriften, Zeichnungen u. a. im auffallenden Lichte negative Bilder herzustellen (Wien-Leipzig bei Hartleben). — Methylalkohol zum raschen Trocknen von Negativen und Bromsilberpapieren wurde auch von W. H. Idzerda empfohlen (Phot. Ind. **1915**. 239 und 305). — Das Verfahren von W. Hommel zum Trocknen photographischer Platten, Films usw. ist dadurch gekennzeichnet, daß der atmosphärische Luftdruck des Trockenraumes herabgesetzt wird (D.R.P. 57^{b}. 286933; Phot. Ind. **1915**. 635: Phot. Corr. **53**. 215). — Über die Herstellung vergrößerter Negative vergl. The Camera **1916**. 38; Phot. Ind. **1916**. 159. — Die verschiedenen Methoden der Aufarbeitung photographischer Rückstände und deren Rentabilität wurden von K. Kieser eingehend diskutiert (Phot. Ind. **1915** 503). — Über die Sammlung photographischer Rückstände vergl. Phot. Ind. **1916**. 471 (nach The Photographic Journ. of America). — Jarman. Die Verwendung gebrauchter Fixierbäder zum Versilbern (The Phot. Journ. of America **1915**. No. 3. 148; Phot. Ind. **1915**. 305). — J. Blondel und A. Chopin. Verfahren zur Herstellung photographischer Abziehfilms oder -papiere (D.R.P. 57^{b}. 263975). — S. M. Furnald. Das Abziehen der Schicht von Trockenplatten (Photo Era **1916**. 131; Phot. Ind. **1916**. 325). — Härten und Abziehen der Gelatineschicht von Negativen und Positiven (Phot. Chron. **1916**. 177). — R. Renger-Patzsch. Verbessertes Trockenaufziehverfahren für Positivpapiere (Phot. Ind. **1915**. 265). — O. Kühn. Lackieren von Negativen (Wien. Mitt. **1915**. 269). — Transparentmachen von Papieren mit Wachslösung (Wien. Mitt. **1915**. 182). — Lüppo-Cramer erhielt sehr feinkörnige Mattschichten durch Baden von Gelatineplatten in 3$^{0}/_{0}$ Schwefelsäurelösung, 10 Minuten langes Waschen und Behandeln mit 2$^{0}/_{0}$ Bariumchloridlösung (Phot. Rundsch. **52**. 57; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41). — Über Mattscheibenätzung durch Präparieren einer Glasplatte mit fluornatriumhaltiger Gelatine und durch nachfolgende Behandlung im Säurebad vergl. Phot. Welt **1915**. 44; Phot. Wochenbl. **45**. 190. — Selbstherstellung von Mattgläsern (Phot. Chron. **1916**. 253).

Die photochemischen Vorgänge in der Photographie.

Von

Dr. med. Fritz Schanz, Dresden.

(Mit einer Tafel.)

Meine Untersuchungen über die Wirkungen des Lichtes auf die lebende Substanz[1]) haben ergeben, daß in dialysierten Eiweiß-ösungen durch Licht die leichter löslichen Eiweißkörper in schwerer lösliche übergeführt werden, und es gibt zahlreiche Stoffe, die diesen Vorgang im positiven und negativen Sinne beeinflussen. Auch bei einer größeren Anzahl anderer organischer Substanzen habe ich die Veränderungen, die sie im Licht erleiden, verfolgt. Die Arbeit erscheint unter dem Titel: „Biochemische Wirkungen des Lichtes" im Pflügerschen Archiv für Physiologie, Bd. 170, und auch in meiner Arbeit: „Licht und Leben", die in v. Gräfes Archiv für Ophthalmologie, Bd. 95, erscheint, werden diese Versuche besprochen. Sie haben ergeben, daß alle organischen Substanzen, auch im chemisch reinen Zustand, sich in dem Licht zersetzen, das von ihnen absorbiert wird. Bei Substanzen, die wasserklare Lösungen bilden, liegt das Absorptionsgebiet im Ultraviolett und bei Stoffen, die im Tageslicht beständig sind, im äußeren Ultraviolett. Als äußeres Ultraviolett sind die Strahlen zu betrachten, die im Tageslicht in der Tiefebene nicht mehr enthalten sind. Die Grenze zwischen den inneren und äußeren ultra violetten Strahlen liegt bei etwa λ 300 $\mu\mu$. Die äußeren ultravioletten Strahlen zeigen ganz besonders intensive chemische Wirkungen. Wir sehen ihre Wirkungen am besten bei dem Lichte der Quarzlampe. Durch solches Licht lassen sich die organischen Substanzen bis auf ihre Elemente und Radikale zerlegen. Je kurzwelliger die Strahlen, desto mehr sind sie imstande, das Gefüge der Moleküle zu zersprengen.

Bei diesen Arbeiten hielt ich es für geraten, einmal zu prüfen, ob nicht aus den photochemischen Vorgängen bei der Photographie Gewinn zu ziehen ist für das Studium der biochemischen Lichtwirkungen.

In der Photographie werden in den Bildträgern chemische Substanzen, vor allem Silbersalze, untergebracht, von denen man annimmt, daß ihre Veränderungen im Licht sichtbar werden, daß sie das Bild erzeugen. Die Bildträger hat man mit Absicht so bezeichnet, um auszudrücken, daß sie am Bildprozesse selbst nicht beteiligt sind. Als Bildträger gelten Papier, Kollodium, Gelatine und Eiweiß. Das Papier wird mit den lichtempfindlichen Salzen imprägniert, indem man es erst in Jod- oder Chlormetallösung, dann in Höllensteinlösung taucht. Dabei kann man feststellen, daß das Papier, auch chemisch, auf die zur Im-

[1]) F. Schanz, Die Wirkungen des Lichtes auf die lebende Substanz, Pflügers Archiv f. Physiologie, Bd. 161, und Die Lichtreaktion der Eiweißkörper, daselbst, Bd. 164 und Separatabdruck. Verlag Martin Hager in Bonn, 1916.



prägnation dienenden Präparate wirkt. So bewirkt es die Reduktion der Eisen-, Chrom- und Uranverbindungen, des Höllensteins und anderer Körper, die für sich allein im Licht nicht zersetzbar sind. (Vogel, Photochemie, S. 335.) Man sieht den die Lichtwirkung steigernden Einfluß der Holzfaser an den Stellen, wo das Papier durch unorganische oder organische Beimengungen, wie Gips, Eisensalze, Kochsalz, Leim, Fette und Holz, verunreinigt ist. Papier ist lichtempfindlich. Gewöhnliches Schreibpapier und Druckpapier vergilbt im Lichte in auffallender Weise, manches in der Augustsonne in 3—4 Tagen. Prof. Wiesner stellte nähere Untersuchungen über das Vergilben von Holzschliffpapieren an. Stücke solchen Papieres lassen bei fast senkrechtem Auffall direkter Sonnenstrahlen den Beginn des Vergilbens bereits nach einer Stunde erkennen. Feuchtigkeit begünstigt sehr die Vergilbung, ist aber zum Eintritt der Erscheinung nicht unbedingt erforderlich. Die Stärke des Lichtes, besonders die Brechbarkeit desselben, hat auf die Vergilbung großen Einfluß. Wie Vogel nachwies, sind es vorwiegend die stark brechbaren Strahlen, welche die Vergilbung des Holzpapiers bedingen.

Wir haben also im Papier einen Bildträger, der photosensibel ist, und zwar vorwiegend für Blau, Violett und Ultraviolett. Ein anderer Bildträger, der ebenfalls für diese Strahlen lichtempfindlich ist, ist, wie ich gezeigt habe, das Eiweiß. Daß es in Blau und Violett absorbiert, erkennt man schon an der gelblichen Farbe seiner Lösungen. Wie intensiv es im Ultraviolett absorbiert, lehren die Spektren, die ich in Aufnahme I abgebildet habe. Die Spektren wurden mit einem Quarzspektrographen aufgenommen. Zwischen dem Lichtbogen einer offenen Bogenlampe, die dabei als Lichtquelle diente, wurden in einem 1 cm dicken Quarztrog die Untersuchungflüssigkeiten gebracht. Das erste Spektrum jeder Aufnahme ist das der offenen Bogenlampe, bei den folgenden Spektren ist der Quarztrog mit der Untersuchungsflüssigkeit in den Strahlengang eingeschalten. Bei den ersten drei Aufnahmen wurde die Belichtungszeit ansteigend verlängert, bei den beiden letzten Aufnahmen wurde die Konzentration der Untersuchungflüssigkeit gesteigert. Aufnahme II zeigt die Lichtabsorption einer 10%igen Gelatinelösung und Aufnahme III einer flüssigen Kollodiumlösung. Die Aufnahmen I—III lehren uns, wie intensiv diese Bildträger das ultraviolotte Licht absorbieren. Von diesen Substanzen lassen sich untereinander vergleichbare Lösungen nicht herstellen. Man kann daher auch die Spektren untereinander nicht vergleichen. Ich habe solche Lösungen in verschiedener Konsistenz und in verschiedener Schichtendicke aufgenommen. Ich habe dabei den Eindruck gewonnen, daß die Gelatine am stärksten absorbiert, dann kommt das Eiereiweiß und dann erst das Kollodium.

Bromkalium und Höllensteinlösung absorbieren, wie Aufnahme IV und V zeigen, wenig Licht im äußeren Ultraviolett. Von den Silbersalzen, die sich im Bildträger bilden, ist das Chlorsilber im Sonnenlicht ganz unempfindlich. Vogel sagt darüber: „Auch sorgfältig gereinigtes Chlorsilber bleibt im Vakuum, selbst bei stärkstem Sonnenlicht, Jahre hindurch farblos“ (Photochemie, S. 111). Wenn solche an sich lichtunempfindliche Salze in Gegenwart des Bildträgers, dessen hohes Licht-

absorptionsvermögen ich gezeigt, Veränderungen erleiden, ist so doch das Nächstliegendste, daß der Bildträger durch Licht Veränderungen erleidet, die bei Gegenwart von Silbersalzen sichtbar werden. Bromsilber ist an sich lichtempfindlich, wir haben daher in den Bromsilberplatten das Zusammentreffen zweier lichtempfindlicher Substanzen. Daraus erklärt sich die hohe Empfindlichkeit dieser Platten. Daß der Bildträger der empfindlichere Teil derselben ist, ergibt sich daraus, daß die Lichtempfindlichkeit der Bromsilberplatte auch da anfängt, wo die Bildträger beginnen, merklich zu absorbieren. Daß das Licht je nach Intensität und Wellenlänge bei gleicher Exposition im photographischen Bild so wunderbare Abstufungen schafft, dürfte auch dafür sprechen, daß Veränderungen an dem viel komplizierteren Aufbau der Moleküle des Bildträgers vorliegen als an den ziemlich einfach aufgebauten Molekülen der in der Platte enthaltenen Silbersalze.

Man hat gelernt, optische Sensibilisatoren zu verwenden, um die Platte auch für die langwelligen Lichtstrahlen empfindlich zu machen. Man bringt in die Bildträger gewisse Farbstoffe und erreicht dadurch eine Empfindlichkeit der Platten für Strahlen, die sonst nicht wirksam werden. Wenn man Eiweiß mit solchen Farben in Berührung bringt, so bilden sich Farbstoffeiweiße. Aus den histologischen Untersuchungen wissen wir, wie innige Beziehungen zwischen diesen Farbstoffen und den Eiweißkörpern bestehen. Das Eiweiß reißt den Farbstoff an sich, die verschiedenen Eiweißarten in verschiedener Intensität und mit gewisser Auswahl. Wir erhalten durch diese Färbung wunderbar bunte Bilder von der Struktur tierischer und pflanzlicher Gewebe. Diese Farbstoffeiweiße müssen mehr Licht absorbieren als die gewöhnlichen Eiweiße; zu dem Licht, das sie sonst absorbieren, kommen noch die Strahlen, die zu ihrer Farbe komplementär sind. Diese Strahlen sind nicht wirkungslos, sie erzeugen Veränderungen, die das Licht an ungefärbtem Eiweiß nicht hervorzurufen vermag. Gelatine, Kollodium und die Holzfaser haben ähnliche Beziehungen zu den Farbstoffen wie die Eiweiße, und wir können annehmen, daß Farbstoffe, die zu einer innigeren Verbindung mit den Stoffen des Bildträgers treten, die Lichtempfindlichkeit der Platte für die zu dieser Farbe komplementären Strahlen erzeugen. Die Farbstoffe, die von der Photographie zur optischen Sensibilisation verwandt werden, haben mehr Beziehungen zu den „Bildträgern" als zu den Silbersalzen, und spricht dieser Umstand auch dafür, daß der „Bildträger" den lichtempfindlicheren Teil der photographischen Platte ausmacht.

Wir haben jetzt Einblick erlangt in die biochemischen Wirkungen des Lichtes und die optische Sensibilisierung in der belebten Natur. Beide Prozesse decken sich mit den photochemischen und sensibilisierenden Vorgängen, die bei der Photographie schon zu hoher technischer Vollkommenheit ausgebildet sind.

(Eingegangen am 11. Januar 1918.)

Über eine Methode zur Bestimmung spektraler Intensitäten auf photographischem Wege.

Von

G. Holst und L. Hamburger.[1])

Mit 2 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Die Frage, was für einen Einfluß kleine Quantitäten von Beimengungen und andere Faktoren auf die Lichtemission eines Gases ausüben, veranlaßte uns, nach einer Methode zu suchen, mittelst deren man auf einfache Weise eine Übersicht über die Veränderungen in der Lichtemission gewinnen könnte. Auf diese Weise gelangten wir zu einer Arbeitsmethode, die sich aufs engste an die bekannte Keilmethode[2]), die zur Bestimmung der Absorptionsspektren verwandt wird, anschließt. Die nach dieser Methode erhaltenen Photographien sind sehr übersichtlich,[3]) die Höhe des Spektrums ist ein Maß für die Absorption in dem betreffenden Wellenlängengebiet. Analog damit haben wir unseren Spektrographen[4]) so eingerichtet, daß die Höhe der Spektrallinie zum Maßstabe wird für die Intensität des auffallenden Lichtes. Wir haben zu diesem Zweck dicht vor dem Spalt einen drehbaren Sektor mit radial zunehmender Öffnung angebracht. Die Belichtungsdauer nimmt also längs der Spektrallinie von unten nach oben zu und damit auch die Schwärzung. Die intensivsten Linien werden auf der Platte am längsten.[5])

II. Einrichtung des Apparats.

Der Sektor muß so konstruiert werden, daß eine einfache Beziehung besteht zwischen der Länge der Spektrallinie und der Intensität des auffallenden Lichtes. Für diesen Zweck ist es von der größten Wichtigkeit, daß man weiß, in welcher Weise die Schwärzung der photographischen Platte von der Intensität J und der Belichtungsdauer t abhängt. Unter normalen Verhältnissen ist nach Schwarzschild das Produkt $J \cdot t^p$ maßgebend, in welchem p ungefähr 0,8[6]) ist. Bei einer intermittierenden Belichtung muß man länger belichten, um die gleiche Schwärzung zu erhalten. Der Exponent wird also größer, und es scheint, daß er unter bestimmten Umständen 1 werden kann, so daß dann das Gesetz von Bunsen und Roscoe gelten würde. Nach den Messungen A. E. Webers[7]) soll dieses der Fall sein, wenn die Anzahl der Umdrehungen des Sektors größer ist als 120 in der Minute. Ein derartiges Resultat finden auch F. Eckert und R. Pummerer[8]) sowohl wie H. E. Howe.[9]) A. Odencrants[10]) findet zwar gleichfalls ein Wachsen des p, er meint jedoch, daß das Gesetz von Bunsen und Roscoe nicht angewendet werden darf. Über die Grundlagen, auf denen unsere Methode beruht, besteht wohl noch einige Unsicherheit. Diese wird dadurch vergrößert, daß wir die gerade noch sichtbaren Enden der Linien bestimmen und somit im Gebiet der Unterbelichtung messen. Wir haben deshalb der Einfachheit halber bei der Konstruktion des Sektors die Gültigkeit des Gesetzes von Bunsen und Roscoe angenommen und nachträglich durch Messungen festgestellt, in wieweit diese Annahme richtig ist.



Der erste Sektor wurde so konstruiert, daß die Länge der Spektrallinien proportional wurde der Intensität des Lichtes. Die Veränderungen der Intensität längs der Linie waren dann aber zu gering, um die Länge

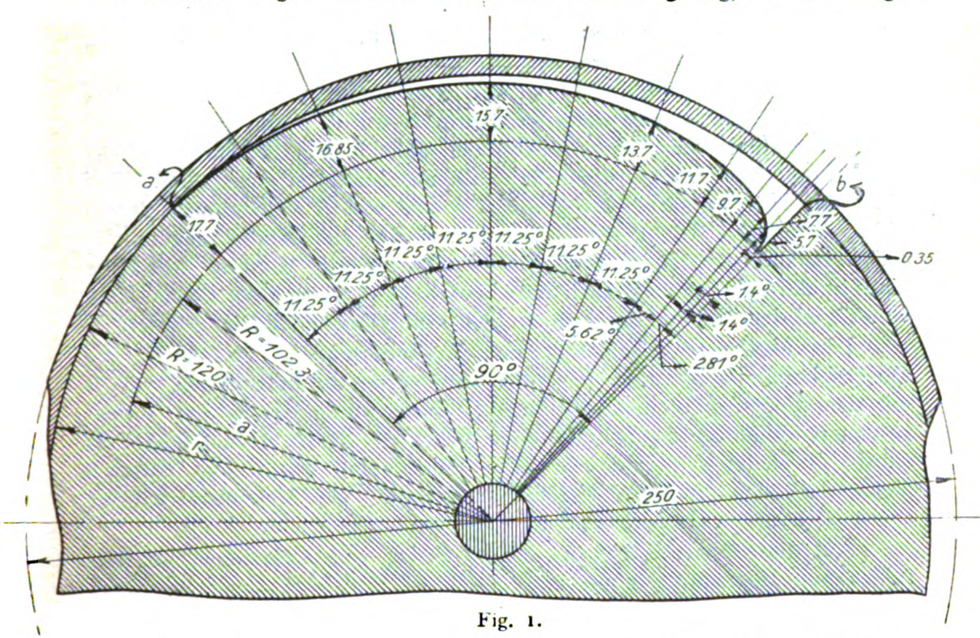


Fig. 1.

bequem messen zu können. Wir gingen deshalb dazu über, einen Sektor herzustellen, bei dem die Länge der Linien proportional wird dem

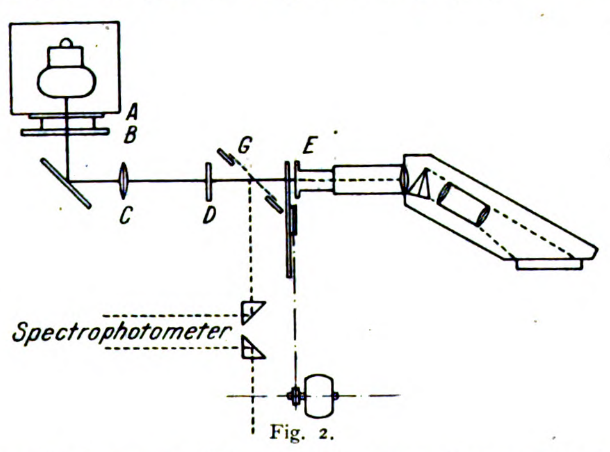


Fig. 2.

Logarithmus der Intensität (Fig. 1). Mit diesem haben wir befriedigende Resultate erhalten. Für den verwandten Sektor galt die Gleichung:

$$\log \frac{J_2}{J_1} = 1{,}5\ (l_2 - l_1),$$

in der l die Länge der Spektrallinie in cm bedeutet.[11])

III. Einzelne Messungen.

Um die Brauchbarkeit unserer Methode zu untersuchen, führten wir verschiedene Kontrollmessungen aus, von denen wir einige, die an einer Quecksilberbogenlampe ausgeführt wurden, hier mitteilen.[12]) Die Einrichtung ist in Fig. 2 dargestellt.

Unter der Quecksilberlampe war eine Platte *A* aus mattem Glas angebracht. Eine zweite derartige Platte *B* wurde durch *A* beleuchtet. Die Beleuchtung von *B* war vollkommen gleichmäßig. *B* wurde mittelst der Linse *C* auf einer dritten Platte *D*, aus Mattglas, abgebildet. Der Spalt des Hilger-Quarzspektrographen wurde von *D* vollkommen gleichmäßig belichtet. Dicht vor dem Spalt *E* war der Sektor angebracht. Bei *G* befand sich ein Spiegel, den man fortnehmen konnte. Mit Hilfe eines Spektralphotometers nach König-Martens konnte die Beleuchtung von *D* in dem Lichte der grünen Quecksilberlinie gemessen werden.

Die Messung vollzog sich nun folgendermaßen. Nachdem die Quecksilberlampe konstant geworden war, wurde die Beleuchtung von *D* mit dem Spektrophotometer bestimmt. Dann wurde der Spiegel *G* weggenommen und die Platte 3 Minuten belichtet. Nach Ablauf derselben wurde *D* wieder photometriert. Die Beleuchtung wurde nun dadurch abgeändert, daß die Linse abgeblendet wurde. Die Messungen wurden wiederholt, und es wurde eine neue Aufnahme gemacht.

Auf diese Weise haben wir einige Serien von Aufnahmen bei verschiedenen Intensitäten gemacht.

Die Längendifferenzen der Spektrallinien wurden in der Weise gemessen, daß die Bilder aufeinander gelegt und so lange verschoben wurden, bis die Spitzen der zu vergleichenden Linien nebeneinander fielen. Sodann wurde der Abstand der dunklen Fußpunkte gemessen. Dadurch, daß man in dieser Weise beide Linien über eine ziemlich große Strecke hin vergleichen kann und beide auf demselben Untergrund erscheinen, kann man die Längendifferenz ziemlich gut bestimmen. Jedoch nicht genauer als $\pm\, 0{,}2_5$ mm.

Wir fanden bei den Intensitätsverhältnissen 1 : 3,95 : 8,80 mit dem Spektrophotometer gemessen durchschnittlich Längendifferenzen von 3,7 und 6,5 mm. Berechnen wir hieraus die Intensitätsverhältnisse, so finden wir $1 : 3{,}6 : 9{,}4_5$. Diese Abweichungen stimmen überein mit den Längendifferenzen von $0{,}2_7$ und 0,2 mm, besitzen also durchaus den Grad der Genauigkeit, mit dem die Länge der Linien bestimmt werden kann. Ein systematischer Unterschied konnte für die verschiedenen Linien nicht gefunden werden; ausgemessen wurden die Linien mit den Werten 5191—5170, 5461, 4359, 4047 und 3650.

Wir haben die Anwendung des Sektors auch für noch viel größere Intensitätsverhältnisse wie z. B. 1 : 60 und 1 : 100 versucht. Dann war stets die kurze Linie zu kurz. Man kann sich auch gar nicht darüber wundern, daß der Sektor in den extremen Gebieten nicht gut sein kann. Für einige Untersuchungen sind diese aber nicht von Bedeutung, bei diesen wird man unsere Methode mit Erfolg anwenden können. Die geringe Genauigkeit unserer Methode[13]) gestattet uns nicht, darüber ein

Urteil zu fällen, ob das Gesetz von Bunsen und Roscoe hier gilt oder nicht. Jedenfalls weisen die gefundenen Abweichungen nicht darauf hin, daß es ungültig sei.

Fassen wir kurz die Vorteile und Nachteile dieser Methode zusammen, dann können wir sagen: Die Methode gibt uns auf einer einzigen photographischen Platte ein übersichtliches Bild von den spektralen Intensitäten auch im ultravioletten Teile des Spektrums, sie ermöglicht es uns, Veränderungen in der Intensität quantitativ zu bestimmen, die Messungen erfordern nur geringe Zeit und man hat nur wenige photographische Platten nötig. Die Genauigkeit der Methode beträgt aber nicht mehr als ungefähr 10 %. Größere Intensitätsverhältnisse als etwa 1 : 20 lassen sich nicht mehr gut bestimmen. Infolge dieser Eigentümlichkeiten wird man diese Methode sehr gut für orientierende Untersuchungen gebrauchen können, um danach mittelst einer genaueren, meistens aber weniger schnellen und übersichtlichen Methode die Einzelheiten zu untersuchen. Derartige Forschungen über Lichtemission der Gase und ihrer Gemische hat der eine von uns damit angestellt. Dabei hat sich die Brauchbarkeit unserer Methode wohl herausgestellt.

Zum Schluß möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. G. L. F. Philips unseren herzlichen Dank aussprechen für die Bereitwilligkeit, mit der er es uns ermöglicht hat, diese Untersuchung anzustellen.

Literatur und Anmerkungen.

1) Zum ersten Male erschienen in Versl. Kon. Akad. d. Wetensch, Amsterdam, **26.** 497, 1917.

2) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, III, S. 58.

3) Man vergl. z. B. die Atlasse der Absorptionsspektren von H. S. Uhler und R. W. Wood oder C. E. Kenneth Mees.

4) Hilger, Quarz-Spektrograph C.

5) Eine derartige Einrichtung für sensitometrische Zwecke verwandte E. Belin, Brit. Journ. Phot. **53.** 630. 1906.

6) H. Lux (Zeitschr. f. Bel.-Wesen 1917, S. 83) findet, daß für die auch von uns verwandten Platten von Wratten und Wainwright p von etwa 0,83 bis 6,3 variieren kann, während nach L. Vegard (Ann. d. Phys. **39.** 111. 1912) $p = 0{,}89$ ist.

7) Weber, Annalen der Phys. **45.** 801. 1914.

8) Eckert und Pummerer, Zeitschr. f. physik. Chem. **87.** 605. 1914.

9) Howe, Phys. Rev. **8.** 674. 1916.

10) Odencrants, Zeitschr. f. wiss Phot. **16.** 69, 111. 1916.

11) Nähere Einzelheiten bei Hamburger, Diss. Delft 1917.

12) Andere schon früher angestellte Kontrollversuche findet der Leser in Hamburgers Diss., S. 87, 91, 92, 96. 108 und 113.

13) Eigentlich ist allen photographischen Methoden eine geringe Genauigkeit eigen. A. E. Weber (l. c.) sagt z. B., daß man, wenn abnorme Werte ausgeschlossen werden, dennoch auf einen möglichen Fehler von etwa 8 % rechnen muß.

Eindhoven (Holland), Laboratorium der A. G. Philips Glühlampenfabriken.

(Eingegangen am 30. Dez. 1917.)

Notiz über die Überführung von Photometerflüssigkeiten in Plattenform.

Von

Priv.-Doz. Dr. Walther Hausmann (Wien).

In der nachstehenden Notiz soll kurz die Überführung von Photometerflüssigkeiten in Plattenform mitgeteilt werden, die mittelst Agar-Agaraufschwemmungen vorgenommen wurde. Der Agar-Agar — man wählt hierzu möglichst farblosen Agar — wird folgendermaßen zubereitet. 20 g Agar-Agar werden in 1000 ccm Wasser im Papinschen Topfe gekocht, durch Watte im Heißwassertrichter filtriert, meist zu je 15 ccm in sterilisierte Probiergläser abgefüllt und an zwei aufeinanderfolgenden Tagen je eine halbe Stunde im Wasserdampf sterilisiert. Die so erhaltene Agaraufschwemmung ist in dünnen Schichten nahezu farblos. Sie kann eventuell nach den in der Bakteriologie üblichen Methoden noch weiter von Verunreinigungen befreit werden. Die Verwendung des in bakteriologischen Laboratorien üblichen Agars, der mit Fleischwasser hergestellt wird, ist nicht zweckmäßig.

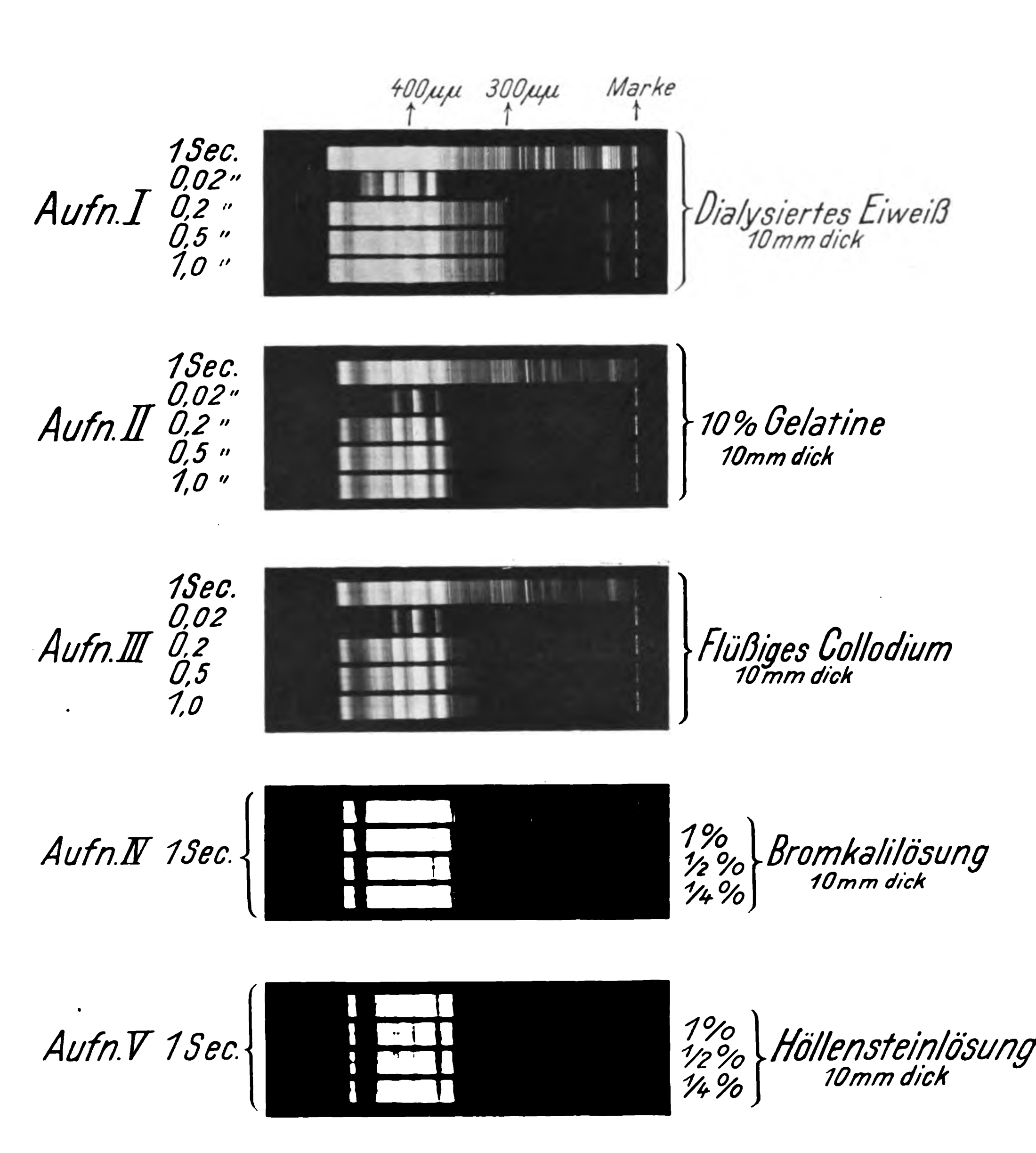
Vor dem Gebrauche wird der in den Probiergläsern erstarrte Agar im kochenden Wasserbade verflüssigt und mit der Photometerflüssigkeit versetzt, z. B. zu 15 ccm verflüssigten Agar-Agars werden 5 ccm Edersche Lösung oder 1—2 ccm der Roussinschen Flüssigkeit zugesetzt. Durch Drehen der Probiergläser zwischen den Händen wird der Agar mit der Photometerflüssigkeit unter Vermeidung von Luftblasen vermischt, hierauf der Inhalt rasch in eine sogenannte Petrischale (Durchmesser etwa 9 cm) gegossen und dort erstarren gelassen. Agar-Agar erstarrt bei etwa 37° C. Man kann diese Agarplatten auch im warmen Zimmer im Gegensatz zu Gelatineplatten stehen lassen. In feuchten, kühlen Räumen kann man derartige mit Deckel versehene Platten einige Tage aufbewahren.

Die mit Ederscher Lösung gegossenen Platten sind fast farblos, die mit Roussinscher Flüssigkeit bräunlich gefärbt. Bestrahlt man nun eine derartige Platte unter Vorschaltung einer geeigneten Blechschablone etwa mit einer Quarzlampe, so heben sich die bestrahlten Anteile der Platte nach kurzer Zeit scharf von den durch das Blech geschützten Partien ab. Die bestrahlten Stellen werden bei Verwendung der Ederlösung undurchsichtig weiß, bei Verwendung der Nitroprussid-Na-Eisenchloridplatten intensiv blau.

Der Nachteil der Photometeragarplatten besteht gegenüber den flüssigen Photometergemischen hauptsächlich in ihrer erheblich geringeren Empfindlichkeit. Der Vorteil liegt in dem Vorzuge des Arbeitens mit der Platte an Stelle der Flüssigkeit, ferner in der Möglichkeit ohne weiteres Vergleichsskalen verwenden zu können.

(Eingegangen am 20. Oktober 1917.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



Fritz Schanz.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XVIII

Mit 2 Tafeln



Leipzig, 1919
Verlag von Johann Ambrosius Barth

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des XVIII. Bandes.

(August 1918 bis Juni 1919.)

Originalarbeiten.

Bücherschau.

Namen- und Sachregister.

(Über Bücherbesprechungen sehe man den vorstehenden Abschnitt.)

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVIII. Band. 1918. Heft 1 u. 2.

Über Lichtemission von Gasen und Gasgemischen bei elektrischen Entladungen.

Von

L. Hamburger.

(Mit 13 Figuren im Text und auf 2 Tafeln.)

§ 1. Einleitung.

Wenn man die Art und Weise, in der die verschiedenen Faktoren das Leuchten der Gase bei elektrischen Entladungen beeinflussen, untersucht, treten Erscheinungen ganz verschiedenartiger Natur hervor, so daß sich ein dringendes Bedürfnis nach systematischen Untersuchungsmethoden geltend macht, während zugleich das Bestreben in den Vordergrund tritt, zu objektiven Meßmethoden zu gelangen, denen die Unvollkommenheiten des menschlichen Auges nicht anhaften.

Da die Spektroskopie jedoch wie die damit zusammenhängenden Intensitätsmessungen große Schwierigkeiten bieten, würde man wohl außerordentlich lange auf Resultate warten müssen, wenn man bei den verschiedenen Gasen und Gasgemischen und dazu noch unter verschiedenen Umständen die Intensitäten für eine jede ausgestrahlte Wellenlänge (Spektrallinie oder Band) besonders messen wollte. Da außerdem bei dem großen Umfang dieses schwierigen und ausgedehnten Gebietes diese Arbeit nur erst den Versuch darstellen konnte, eine erste Verbindung mit dem angegebenen Untersuchungsgebiete herzustellen, so war gewiß eine Methode erwünscht, die einen schnellen Einblick in die Vorgänge gestattet, die sich unter den verschiedenartigsten Bedingungen abspielen. Dieser Forderung genügt eine photographische Methode, die auch für den ultravioletten Teil des Spektrums brauchbar ist und die man in der vorigen Abhandlung von G. Holst und L. Hamburger[1])

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam 28. 497. 1917. Diese Zeitschrift 1918.



beschrieben findet. Sie ist in der folgenden Untersuchung vielfach angewandt worden.

Den ersten, „praktischen" Anlaß zu dieser Untersuchung bot eine Frage, die in der Glühlampen-Industrie eine Rolle spielt. Es ist dort seit Jahren üblich, die hergestellten Lampen mittels elektrischer Ströme von hoher Spannung und hoher Frequenz auf ein gutes Vakuum zu untersuchen[1]. Weniger einfach sind aber die Verhältnisse, wie sie bei den seit kurzem in den Handel gebrachten, mit Gas gefüllten Metallfadenglühlampen auftreten. Diese sogenannten Halb-Watt-Lampen enthalten Stickstoff-Füllungen bzw. Gemische von Argon und Stickstoff bis zu einem Gasdruck von ungefähr $^2/_3$ Atmosphären. Diese werden ebenfalls einer Prüfung durch Entladungen von hoher Frequenz ausgesetzt, hier jedoch mit Bezug auf geringe Verunreinigungen im Gas. Die Lichterscheinungen, die hierbei auftreten, hängen von zahlreichen Faktoren ab. Es ist klar, daß eine genauere Kenntnis des Leuchtens der Gase und Gasgemische bei elektrischen Entladungen auch dem Verständnis für diese Erscheinungen zugute kommt.

Umstände verschiedener Art veranlassen mich, im folgenden die in meiner Dissertation[2] ausführlich mitgeteilten Untersuchungen kurz zusammengefaßt wiederzugeben; von mancher Untersuchung werden infolgedessen hier nur die Resultate mitgeteilt werden. Diejenigen Leser, welche mehr darüber erfahren möchten, muß ich auf meine Dissertation verweisen, in der sie außerdem eine Sammlung objektiv dargestellter Emissions-Spektren einer Reihe von Gasen und Gasgemischen finden, die so angeordnet sind, daß sie dem Betrachtenden mit einem Blick einen Begriff geben von der wenigstens auf der photographischen Platte zum Ausdruck gebrachten Intensitäts-Verteilung. Eine derartige Sammlung fehlte bis jetzt in der Literatur über leuchtende Gase.

§ 2. Ältere Untersuchungen.

Während hinsichtlich des Standpunktes, den man gegenwärtig mit Bezug auf die Entladungserscheinungen in verdünnten Gasen einnimmt, auf den dritten Band des Handbuches der Radiologie[3] verwiesen werden mag, wollen wir hier an erster Stelle denjenigen Untersuchungen unsere Aufmerksamkeit schenken, welche die Art und die Intensität verschiedener Bestandteile des im Spektrum zerlegten, von Gasen ausgestrahlten Lichtes betrachten.

Über die Energieverteilung von Spektren einfacher Gase ist eine Anzahl von Untersuchungen erschienen. Wenn man die Resultate verschiedener Publikationen vergleicht, ergibt sich freilich nur wenig Übereinstimmung. Der Grund dafür ist in der verschiedenen Art der Erzeugung und der Beobachtungsweise zu suchen. H. Konen und

[1] Vgl. z. B. C. H. Weber, Die elektrischen Metallfadenglühlampen. Leipzig 1914. 422 ff.

[2] L. Hamburger, Dissertation Delft 1917.

[3] E. Marx, Handbuch der Radiologie. III. 1916: E. Gehrke, Glimmentladung, R. Seliger, Die pos. Säule.

W. Jungjohann[1]) haben einer kritischen Besprechung der von früheren Forschern auf diesem Gebiete befolgten Methoden eine besondere Studie gewidmet. Hinsichtlich der vorhergehenden, auf diesem Untersuchungsgebiet geleisteten Arbeit sei denn auch auf diese Abhandlung hingewiesen, die ein umfangreiches Literaturverzeichnis enthält.

H. Konen und W. Jungjohann waren auch die ersten, welche experimentell nachwiesen, wie der größte Teil der aufgezählten Schwierigkeiten zu überwinden sei. Hierbei spielte die Herstellung eines brauchbaren Gleichstrom-Entladungsapparates aus Quarzglas, das gegen große Stromdichten beständig war, eine wichtige Rolle. W. Jungjohann[2]) stellte mit Hilfe desselben auf visuellem Wege Intensitäts-Messungen an mit Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff. J. Schwedes[3]) führte ähnliche Messungen nach einer verbesserten Methode aus, indem er sich nämlich strömender Gase bediente, so daß die sich evtl. bei der elektrischen Entladung bildenden Unreinlichkeiten fortgeschafft werden können.

Bezüglich der Literatur über den Einfluß von Beimengungen auf die Spektren der Gase verweise ich auf den zweiten Band von H. Kaysers Handbuch[4]) und auf meine Dissertation. Auf die Intensitätsmessungen an Spektren von Gasgemischen brauche ich mich hier nicht weiter einzulassen. Bei den sehr vereinzelten quantitativen Bestimmungen auf diesem Gebiet arbeiteten die betreffenden Forscher nämlich nach einer nicht objektiven Methode und außerdem unter nicht einfachen elektrischen Bedingungen.

§ 3. Die Untersuchungsmethode.

Die Entladungsform, die Stromdichte und der Grad der Reinheit üben einen großen Einfluß aus auf die Spektren der Gase. Dieser Einfluß ist so groß, daß man die Wahl der Entladungsform usw. für das von uns zu betretende Gebiet als einen mitentscheidenden Faktor der Meßmethode ansehen muß. Mit Rücksicht darauf wurde so weit wie möglich den von Konen und Jungjohann (l. c.) aufgestellten Forderungen entsprochen. Diese lauten folgendermaßen:

Geh bei den Messungen von einer einfachen Entladungsform aus, damit dabei keine unnötigen Komplikationen eintreten, die schließlich nicht mehr zu entwirren sind. Nimm also Gleichstrom. Arbeite mit großen Stromdichten, so daß gut meßbare Intensitäten auftreten. Benutze reine Gase bzw. gut definierte Gemische; gebrauche zugleich strömende Gase, so daß Verunreinigungen, die bei und infolge der Entladung entstehen, weggeschafft werden. Und schließlich, arbeite mit der positiven Säule. Dort herrschen die einfachsten elektrischen Zustände (konstantes Potentialgefälle längs des Kapillarrohrs, das bei niedrigen Drucken fast unabhängig ist von der Stromstärke; die Tem-

[1]) Verh. d. D. phys. Ges. (12) **3.** 128—144. 1910.
[2]) Dissert. Münster, 1910. Ztschr. f. wiss. Phot. **9.** 84. 105. 141. 1911.
[3]) Ebendort 11. 199. 1913.
[4]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

peratur innerhalb der Röhre ist längs der positiven Säule konstant, mit steilem Abfall an der Grenze des dunklen Raumes).

Es ist sehr schwierig, allen diesen Anforderungen gleichzeitig zu genügen. Ich glaubte deshalb den Entladungsapparat, der den gestellten Anforderungen genügen sollte und der zum großen Teil nach dem Modell von Konen-Jungjohann-Schwedes konstruiert war, kontrollieren zu müssen hinsichtlich der Reinheit der Spektren. Zu diesem Zwecke habe ich die Spektren der Gase, die so rein wie möglich hergestellt waren, zunächst unter Verhältnissen photographiert, welche soweit möglich jeder Anforderung an Reinheit genügten. Erst nachdem sich herausgestellt hatte, daß es möglich war, auf diesem Gebiete befriedigend zu arbeiten, wurde mit den Intensitätsmessungen angefangen. Außerdem wurde noch (vgl. S. 5—6) verschiedenerlei untersucht bezüglich des Einflusses der Entladungsform, um den Zusammenhang mit den Phänomenen zu wahren, die in einem Tesla-Feld auftreten (vgl. § 1).

Auf die Herstellung der Gase und ihrer Gemische und auf die Konstruktion des Entladungs- und Zirkulationsapparates usw., zu der ich gelangte, komme ich später noch kurz zurück. Bemerken will ich nur, daß die Dicke der Gasschicht, deren Emission ich untersuchte, ungefähr 2 mm betrug. Da für viele Gase sogar im leuchtenden Zustande das Absorptionsvermögen sehr gering ist, folgt daraus, daß die Absorption bei unseren Messungen vernachlässigt werden kann. Auch J. Schwedes (l. c.) glaubt, daß seine Emissions-Messungen, die sogar mit 6 cm dicken, leuchtenden Gasschichten angestellt wurden, doch wohl das Charakteristische der Verhältnisse wiedergeben.

Eine Vergleichung der Intensität der Strahlen von verschiedener Wellenlänge in dem gleichen Spektrum ist bei der hier angewandten photographischen Meßmethode (vgl. G. Holst und L. Hamburger l. c.) ohne weiteres nicht möglich. Dazu würde die Kenntnis der selektiven Wirkung der optischen Einrichtung und der relativen Empfindlichkeit der photographischen Platte für diese verschiedenen Strahlen erforderlich sein. Wenn aber diese Größen bestimmt sind, dann läßt sich das verlangte Intensitätsverhältnis berechnen. Es mag hier noch für weiteres auf § 5 hingewiesen werden.

§ 4. Die Art und Weise der Versuche.

A. Die Herstellung der Gase.

Die Herstellung reiner Gasspektren gehört, wie u. a. H. Kayser in Winkelmanns Handbuch (Band VI) bemerkt, zu den schwierigsten Aufgaben der Spektroskopie. „Der Wert einer Untersuchung elektrischer und optischer Erscheinungen in verdünnten Gasen ist in hohem Maße von der sorgfältigen Darstellung der Gase abhängig“, sagt K. Ångström [1]. Ich habe dieser deshalb meine ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt und dabei die neueren Hilfsmittel angewandt, die man in den letzten

[1]) Wied. Ann. 48. 493. 1893.



Jahren zur Reinigung der Gase ausfindig gemacht hat. Trotzdem verzichte ich auf Wiedergabe von Details an dieser Stelle und bemerke nur noch, daß ich den Aufnahmen der Spektren gut definierter Gemische stets die der reinen Komponenten vorangehen ließ.

Die angewandten Apparate sind zum kleinen Teil an anderer Stelle beschrieben worden[1]); sie wurden seitdem etwas verbessert; andere von einer in mancher Hinsicht neuen Konstruktion findet man in meiner Dissertation beschrieben.

Zur Darstellung von Gasgemengen wurde ein Mischapparat konstruiert, der auch für wertvolle Gase geeignet war, bei denen Mischung kleiner Quantitäten ohne irgendwelche Verluste erforderlich war.

B. Die Spektren der reinen Gase bei verschiedener Entladungsform.

Im § 3 wurde darauf hingewiesen, daß es wünschenswert sei, die Spektrogramme einiger möglichst rein dargestellten Gase unter Verhältnissen aufzunehmen, die möglichst jeder Anforderung an Reinheit genügen. Wir werden im folgenden die betreffenden Versuche kurz behandeln.

Bevor die Spektralröhren mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt wurden, wurden sie mit Hilfe einer Gaede-Pumpe und unter Anwendung flüssiger Luft als Trockenmittel bei höherer Temperatur (380 bis 400°) zum großen Teil von Gasen und Wasserdampf befreit.

Die Spektren des Wasserstoffs, Stickstoffs und Argons (Gasdruck < 1 mm) wurden unter Anwendung von Spektralröhren ohne Innenelektroden der Kontrolle halber photographisch aufgenommen. Da die Wandung bei den elektrischen Entladungen Gase entwickelt, besonders wenn man mit Außenelektroden arbeitet, so habe ich die Spektralröhren außerdem bei 400° C. unter andauerndem Pumpen so lange hochfrequenten (Tesla) Entladungen ausgesetzt, bis die Wand nahezu keine Gase mehr entwickelte; kräftige Entladungen zerlegen aber das Glas. Dieses letztere hatte zur Folge, daß ich sicherheitshalber von Entladungen mit Außenelektroden absah und mit elektrodenlosen Ringentladungen arbeitete, wobei ich zu der in Fig. 1 wiedergegebenen Form gelangte.

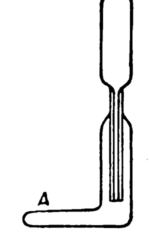


Fig. 1. Spektralröhre für elektrodenlose Ringentladungen.

Während der Aufnahme befand sich Röhre *a* in flüssiger Luft. Der Füllung der Spektralröhren gingen vorher eine Behandlung der Röhren mit reinem Sauerstoff bei 400° C. und kräftige Entladungen, um schwer zu entfernende Verunreinigungen zu oxydieren und zu beseitigen [vgl. F. Paschen[2])].

Die in der Dissertation durch Spektrogramme nachgewiesene Übereinstimmung zwischen den auf diese Weise aufgenommenen Spektren

[1]) G. Holst und L. Hamburger, Zeitschr. f. phys. Chem. **91**. 513. 1916.
[2]) Ann. d. Phys. (4) **45**. 627. 1914.

und denen der gewöhnlichen Geißlerschen Röhren harmoniert mit dem, was H. Donaldson[1]) und R. Lawson[2]) in ihren neuerdings veröffentlichten Untersuchungen konstatierten[3]).

Die unter peinlichster Sorgfalt und Sauberkeit aufgenommenen Spektren waren identisch mit denen, die mit dem späteren Gleichstrom-Entladungsapparat aufgenommen waren. Damit war die erste Grundlage für die Intensitätsmessungen gesichert.

C. Einrichtung des Gleichstrom-Entladungsapparates mit Zirkulationsbetrieb.

Einen Gleichstrom-Entladungsapparat für große Stromdichten haben, um Intensitätsmessungen auszuführen, zuerst, wie schon bemerkt wurde, H. Konen und W. Jungjohann (l. c.) konstruiert. Sie sahen sich, wie auch J. Schwedes (l. c.), der strömende Gase gebrauchte, gezwungen, bei großen Stromdichten Apparate aus Quarzglas anzuwenden; dadurch waren sie zugleich auf die Verwendung von Schliffen an dem Entladungsapparat angewiesen.

Zu Beginn stand mir kein Quarzapparat zur Verfügung. Es stellte sich nun heraus, daß es möglich war, bei geeigneter Wasserkühlung[4]) einen Apparat aus Uviolglas (Fig. 2) herzustellen, der sehr wohl gegen große Stromdichten beständig war. Auf diese Weise bot sich zugleich die Gelegenheit, durch Verwendung der „Übergangsglassorten" die Zuführungselektroden in das Glas einzuschmelzen, so daß die zu untersuchenden Gase in dem Entladungsapparat nur mit Glas und Platin in Berührung kamen.

Außerdem war an jeder Seite des Apparates ein direkt angeschmolzener, in flüssige Luft getauchter Kühler angebracht.

Schließlich unterschied sich die Anordnung noch insofern von derjenigen Konens und seiner Mitarbeiter, als der kapillare Teil vertikal stand[5]). Da die von dem emittierten Lichte zu passierende Dicke der Uviol-Glasschicht ungefähr $2^1/_2$ mm beträgt, können wir bei Lichtquellen, die ultraviolette Strahlen aussenden, eine kräftige Wirkung auf die photographische Platte bis etwa 300 $\mu\mu$ erwarten, wie sich aus den von der Firma Schott & Gen. mitgeteilten Zahlen bezüglich der Durchlässigkeit des angewandten Uviolglases U V 3199 U V Kron, ergibt.

Der Entladungsapparat, seitlich versehen mit den oben angegebenen Kühlern, war an einem Zirkulationsapparat angeschmolzen, der mit einem geeichten Mc. Leod-Manometer, einem als Gasbehälter dienendem Glasballon und einer automatischen Sprengelschen Zirkulationspumpe in

---

1) Phil. Mag. (6) **22**. 721. 1911.

2) Ebendort (6) **26** 966. 1913.

3) Vgl. auch A. Hagenbach und W. Frey, Physik. Ztschr. **18**. 544. 1917.

4) Wasser besitzt bekanntlich eine außerordentliche Durchlässigkeit. Der unterhalb *a a* befindliche Teil des in Fig. 2 abgebildeten Apparates war völlig in Wasser getaucht.

5) Im übrigen kann hinsichtlich der näheren Einzelheiten auf die Mitteilungen von Konen und seinen Mitarbeitern verwiesen werden.

Verbindung stand. Das Ganze konnte mit einer Gaede-Luftpumpe evakuiert werden. Für den Fall, daß mit Edelgasen gearbeitet wurde, konnte eine Kalizelle eingeschaltet werden, so daß also das zirkulierende Gas andauernd durch die Glimmentladung und den Kaliumdampf von evtl. entstandenen Verunreinigungen befreit wurde.

Die an den Entladungsapparat angelegte Spannung wurde automatisch auf 1 % konstant gehalten.

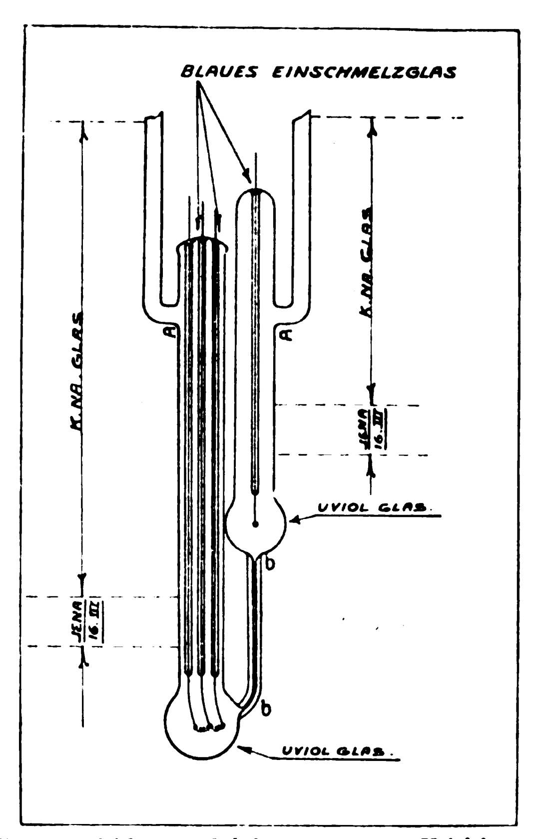


Fig. 2. Gleichstrom-Entladungsapparat aus Uviolglas.

§ 5. Bestimmungen der selektiven Wirkungen der optischen Einrichtung und der photographischen Platte.

A. Hilfsmittel zur Bestimmung der selektiven Wirkung.

Schon vorher (§ 3) wiesen wir darauf hin, daß die spektrographische Sektormethode nicht ohne weiteres gestattet, die Intensität der Strahlungen von verschiedener Wellenlänge miteinander zu vergleichen. Wenn man jedoch die selektive Wirkung der optischen Einrichtung und der photographischen Platte bestimmt, dürfte dieses auch gelingen.

Das Nächstliegende ist, daß man die Empfindlichkeitskurve der photographischen Platte dadurch bestimmt, daß man dieselbe mit Licht von verschiedener Wellenlänge, dessen gegenseitige Intensitätsverhältnisse man z. B. bolometrisch feststellt, bestrahlt, während man ferner die nach dem Entwickeln sich zeigende Einwirkung (Schwärzung) auf der zu untersuchenden Platte vergleicht. Das würde an und für sich eine schwierige[1]) und zeitraubende Untersuchung sein. Außerdem lassen sich bolometrische Untersuchungen im Ultraviolett für sehr homogenes Licht (von einer Wellenlänge) nur schwer ausführen.

Das führt auf den Gedanken, eine solche Lichtquelle zu wählen, deren Energierverteilung im spektral zerlegten Licht bestimmten, bekannten Gesetzen unterworfen ist, wodurch man sich die bolometrische Messung erspart. Eine solche Lichtquelle haben wir in dem sogenannten vollkommen schwarzen Körper, dessen Strahlung durch die bekannten Formeln W. Wiens und M. Plancks wiedergegeben wird. Man würde dann bei einer bestimmten Temperatur das Spektrum des schwarzen Körpers in der von G. Holst und L. Hamburger (l. c.) angegebenen Weise mit Hilfe des drehbaren Sektors photographisch aufnehmen können und dann eine direkte Kontrolle haben für die Selektivität der Platte und der optischen Einrichtung. Zu diesem Zwecke ist es nötig, daß der schwarze Körper so gebaut ist, daß man den Spalt des Spektrographen in großer Länge gleichmäßig belichten kann und daß man die Temperatur des schwarzen Körpers so hoch hinauftreiben kann, daß die Lichtemission im Ullraviolett eine Wirksamkeit erlangt, die hinreicht, um eine befriedigende Wirkung auf die photographische Platte zu erhalten. Nun ist für den letzteren Zweck eine relativ sehr hohe Temperatur erforderlich, da bei niedrigeren Temperaturen die Emission nach dem violetten und ultravioletten Teile des Spektrums zu außerordentlich schnell abnimmt bzw. äußerst kleine Werte annimmt.

Ein schwarzer Körper, der diesen Anforderungen genügte, stand mir nicht zur Verfügung.

Es bleibt uns also nur übrig, eine andere Energiequelle zu benutzen, deren Energieverteilung bekannt ist. Für unsern Zweck kommen nur diejenigen Temperaturstrahler in Betracht, bei denen das Emmissionsspektrum keinen außergewöhnlich selektiven Charakter besitzt, die Temperatur der Lichtquelle, bei der das Emissionsspektrum gemessen wird, hinreichend bekannt ist, während der Schmelzpunkt des Glühkörpers so hoch liegen muß, daß auch im Ultraviolett eine merkliche Energiestrahlung vorhanden ist. Aus verschiedenen Gründen, die ich in meiner Dissertation näher auseinandergesetzt habe, wählte ich für diesen Zweck schließlich die Kohledraht- und Wolframdraht-Glühlampe.

a) Die Kohledraht-Glühlampe.

Bei der Anwendung des Kohlenstoffs als Glühkörper hat man den Vorteil, daß es sich in dem Zustande, den es in der Glühlampe besitzt,

[1]) Schon wegen der Erschütterungen der Fabrik, die das Arbeiten mit einem empfindlichen Galvanometer äußerst schwierig machen.



wie ein grauer Körper verhält [O. Lummer[1])], so daß man, wenn nur die wahre Temperatur bekannt ist, bei der der Kohledraht im Vakuum glüht, auch die Energieverteilung der von dem festen Stoffe ausgehenden Strahlung kennt. Nun haben C. W. Waidner und G. K. Burgess[2]) die Temperatur des im Vakuum glühenden Kohledrahtes bestimmt, wenn dieser bei bestimmten ökonomischen Werten (Zahl der Kerzen per Wattenergiezufuhr) funktioniert. Diese Messungen wurden vor kurzem weiter ausgedehnt, vor allem von C. C. Patterson und B. P. Dudding[3]). Die verschiedenen Temperaturmessungen stimmen untereinander sehr schön überein. Dem steht gegenüber, daß O. Lummer abweichende Werte angibt; es muß jedoch bemerkt werden, daß Lummer[4])[5])[6]) zu verschiedenen Zeiten Werte angegeben hat, die nicht unwesentlich voneinander abweichen. Auch A. Meyer[7]) findet eine andere Beziehung zwischen der Ökonomie (W/K) und der Temperatur als Lummer und unterzieht dessen Werte einer Kritik. Ich habe deshalb im folgenden bei der Annahme eines Durchschnitts der Temperaturen Pattersons und Duderdings einerseits und derjenigen Lummers andererseits den ersteren einen doppelten Wert zuerkannt.

Bei meiner spektrographischen Aufnahme des Emissionsspektrums des glühenden Kohledrahtes mittels des drehbaren Sektors ging ich von einer Glühlampe aus, deren Glaswand aus dem vorher angegebenen U. V. Kron-Uviolglas hergestellt war. Durch Übergangs-Glassorten wurde der Anschluß gewonnen zu einem Einschmelzglas, in das die üblichen Zuführungsdrähte luftdicht eingeschmolzen werden konnten.

Der Glühdraht bekam eine derartige Form, daß man mit Hilfe eines passenden Diaphragmas mit einem geraden, vertikalen Drahtstück den Spalt des Quarzspektrographen gleichmäßig belichten konnte. Der Draht war zuvor „gealtert". Sodann erfolgten die Beobachtungen des, die Glühtemperatur bestimmenden, Nutzeffekts der Glühlampe bei bestimmter vorgelegter Spannung, worauf die photographische Aufnahme stattfand.

Auf diese Weise kommt man tatsächlich schon ein gutes Stück vorwärts. Aber ein Blick auf Fig. 3 (Tafel I), die eine Reproduktion einer der Aufnahmen darstellt, zeigt uns, daß es erwünscht ist, mit der Temperatur höher gehen zu können, da im Ultraviolett der Eindruck auf die photographische Platte schnell schwächer wird. Und das ist oberhalb einer gewissen Grenze unmöglich, da der Kohledraht dann stark zu verdampfen beginnt und jede Messung illusorisch wird.

---

[1] Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. 47. 52. 54. 1914.

[2]) Bull. Bur. of Stand. 2. 327. 1906. Vgl. auch G. K. Burgess und H. Le Chatelier, Measurement of high temperatures. 341. 1912.

[3]) Phil. Mag. (6) 30. 42. 1915.

[4]) Verh. d. D. phys. Ges. 3. 36. 1901.

[5]) Ztschr. f. Beleuchtungswesen. 21. 123. 1915.

[6]) Verflüss. der Kohle usw.

[7]) E. T. Z. 37. 667. 1916.

b) Die Wolfram Lampe.

Weiter gelangen kann man mit der Wolfram-Lampe. Als Beispiel geben wir hier die Reproduktion einer Aufnahme in Fig. 4 (Tafel I). Für Vakuumlampen sind auch hier die Temperaturen bekannt, bei denen der Draht bei verschiedenen Werten von Watt/HK glüht [W. E. Forsythe[1]), M. von Pirani und A. R. Meyer[2]), J. Langmuir[3]), C. C. Patterson und B. P. Dudding (l. c.)]. Die unten angegebenen Temperaturwerte beruhen in letzter Instanz auf denen, die J. Langmuir[4]) angegeben hat. (Vgl. auch Langmuirs Publikation[5]) über die charakteristischen Größen der W-Drähte als Funktion der Temperatur.)

Man kann bei der Wolfram-Lampe mit der Temperatur viel höher hinaufgehen als bei der Kohledraht-Lampe, bis die Verdampfung hinderlich wird, besonders wenn man sich der entfärbenden Wirkung hinzugefügter fester Stoffe bedient [vgl. L. Hamburger[6])]. Ich gebrauchte einen 252 μ dicken W-Draht und wendete eine Maximal-Temperatur von 2570^0 K an[7]).

Man würde mit der Temperatur noch höher gehen können, wenn man einen in einer indifferenten Gasatmosphäre glühenden, dicken Wolframdraht gebrauchte. Die Temperaturbestimmung erfolgt dann z. B. dadurch, daß man das Verhältnis der im Rot und Grün ausgestrahlten Intensitäten mit denen der Vakuumlampe vergleicht, für die die zugehörige Temperatur bekannt ist. Da aber die Messungen des Verhältnissen Rot zu Grün bei der Vakuumlampe nicht bis zu so hohen Temperaturen fortgesetzt werden können, so muß man über ein nicht unerhebliches Stück hinweg extrapolieren. Ich habe deshalb schließlich davon abgesehen, hierüber Messungen zu veröffentlichen.

Für unseren Zweck ist es ein Nachteil, daß das totale Emissionsspektrum des Wolframs nicht das einer grauen strahlenden Substanz ist. Die Untersuchungen C. C. Pattersons und B. P. Duddings (l. c.) weisen jedoch daraufhin, daß hinsichtlich des sichtbaren Teiles des Spektrums die Abweichung im Vergleich zu dem grauen Körper sehr gering sein muß und aus anderen Beobachtungen kann man schließen, daß dieses auch für kleinere Wellenlängen der Fall sein wird.

Ferner ergibt sich aus Untersuchungen von F. Henning[8]),

---

1) Phys. Rev. **34**. 333. 1912.

2) E. T. Z. **33**. 407 und 720. 1912.

3) Proc. Ann. Inst. El. Eng. **32** 1895. 1912.

4) Phys. Rev. (2). **6**. 138. 1915.

5) Ebendort **34**. 401. 1912. (2). **7**. 302. 1916. Phys. Ztschr. **14**, 1273. 1913.

6) Chem. Weekbl. **13**. 548. 1916.

7) Auch hier wurde mit Hilfe eines Diaphragmas ein gerades Stück Draht verwendet zur Beleuchtung der Spalte des Spektrographen, wobei dafür gesorgt wurde, daß dieses Stück hinreichend entfernt war von den abkühlenden „Polen". Die Ballonwand bestand auch hier aus „U V Kron"-Uvioglas. Bei der Bestimmung der Glühtemperatur erfreute ich mich der liebenswürdigen Mitarbeit der Herren G. Holst und E. Oosterhuis.

8) Ztschr. f. Instrumentenk. **30**. 1195. 1910.

H. Rubens[1]), K. von Wartenberg[2]) und E. P. Hyde[3]), daß die optischen Eigenschaften der Metalle unabhängig sind von der Temperatur. Daß die zwischen 0,7 und 0,3 μ liegende Emission von der eines grauen Körpers nicht stark abweichen kann, ergibt sich außerdem aus der Analogie der bei der Kohledraht-Lampe einerseits und bei der Wolfram-Lampe andererseits erhaltenen Photographien. Sicherheitshalber wird man aber (vgl. auch B. E. Shackelford[4]), wenn es auch richtig ist, daß es sich hier um eine kleine Korrektion handelt, die Beobachtungen von Coblentz[5]) graphisch bis zum Ultraviolett (0,3 μ) extrapolieren und die so erhaltenen Werte des Reflexionsvermögens verwenden, um jenen geringen Einfluß der Abweichung vom grauen Körper in Rechnung zu bringen (s. unten).

Im übrigen haben wir durch diese Aufnahme bei der Wolfram-Lampe unsere Messung genau festgelegt. Denn es wird hier die Temperatur angegeben, bei der ein reines Element, das im Vakuum glüht, ein bestimmtes kontinuierliches Spektrum gibt. Sowohl Strahler wie Temperatur sind hier scharf definiert und leicht zu reproduzieren. Sobald also irgendwann Abweichungen in der Strahlung des Wolframs im Ultraviolett festgestellt werden, können Korrektionen angebracht werden.

Bezüglich der Temperatur des bei gewisser Ökonomie glühenden Wolframdrahtes gibt O. Lummer in seinem vor der „Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft" gehaltenen Vortrag einen Wert an, der von demjenigen, den die obengenanten Autoren angeben, abweicht. Er nimmt dabei aber die Richtigkeit der Metalltheorie von E. Aschkinass[6]) an; E. Warburg bemerkt jedoch schon in der Diskussion, daß es bedenklich sei, diese Theorie auf Gebiete anzuwenden, für die das, was bei der Aufstellung der Theorie vorausgesetzt wurde, nicht mehr gilt. Es ist also hier hinreichend Grund dafür vorhanden, daß wir von dem Lummerschen Werte abweichen.

Man erkennt an den Spektrogrammen 3 und 4 (Tafel I) deutlich, wie außerordentlich schnell die im Ultraviolett emittierte Energie der Temperaturstrahler bei kleineren Wellenlängen abnimmt. Wenn man hiermit das Quecksilberspektrum[7]) vergleicht, das auch bei Anwendung der Sektormethode im äußersten Ultraviolett noch so kräftige, lange Spektrallinien zur Anschauung bringt, so fühlt man, wie auch hier deutlich der charakteristische Unterschied zwischen Temperatur- und Luminescenzstrahler hervortritt.

---

[1]) Verh. d. D. phys. Ges. **12**. 172. 1910.

[2]) Ebendort **12**. 121. 1910.

[3]) Astrophys. Journ. **36**. 89. 1912.

[4]) Phys. Rev. (2). **8**. 470. 1916.

[5]) Bull. Bur. of Stand. **7**. 201. 1911.

[6]) Ann. d. Phys. (4). **17**. 960. 1905.

[7]) Hier nicht aufgenommen; man findet dasselbe in meiner Dissertation (Tafel 8, Fig. 52, Spektrum 2) wiedergegeben.

B. Messungen und Berechnungen.

In den Figg. 5a und 5b gebe ich graphisch die Messungen wieder, die ich an den Emissionsspektren des Kohlenstoffs und Wolframs, welche beiden Elemente während der Aufnahmen bei 2100^0 bzw. 2570^0 abs. geglüht hatten, anstellte. Dabei ist als Abzisse die Wellenlängenskala des Quarzspektrographen angenommen. Es ist mit Rücksicht auf das vorher Besprochene (vgl. G. Holst und L. Hamburger l. c.) klar, daß für quantitative Zwecke nur das Gebiet in Betracht kommt, in dem die

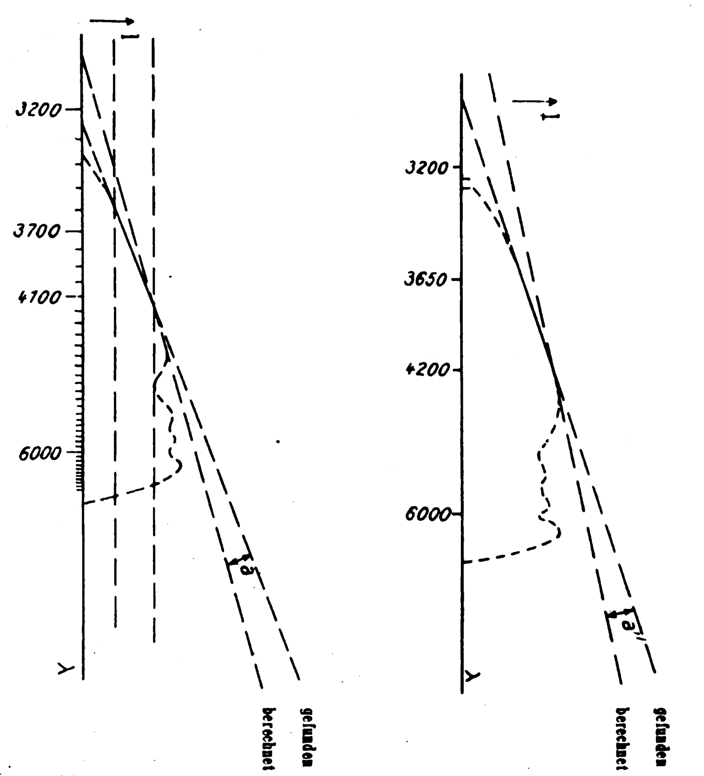


Fig. 5a. Kohlenstoff. ($T_{abs.} = 2100^0$) Fig. 5b. Wolfram. ($T_{abs.} = 2570^0$)

Länge der Ordinaten (ungefähr) zwischen 6 und 13 mm liegt. Ich habe in der Fig. 5a diese Grenzen durch vertikale gestrichelte Linien angegeben. Dadurch fällt das Gebiet oberhalb λ = ca. 4200 A.-E. außerhalb des Bereiches der unten angestellten Betrachtungen; außerdem treten, wie die Figur zeigt, bei derartigen größeren Werten von λ komplizierte, selektive Wirkungen der photographischen Platte auf.

Bei Betrachtung der Figg. 5a und 5b fällt auf, daß in dem Gebiet von λ = ca. 4200 bis λ = ca. 3600 A.-E. der Zusammenhang zwischen den Längen der Ordinaten für verschiedene Wellenlängen nahezu durch eine gerade Linie wiedergegeben ist. Dieses ist interessant mit Bezug auf das, was uns die

folgende Berechnung lehrt. Wir werden uns dabei der „Strahlungsformel" W. Wiens bedienen; die Berechnung mit Hilfe dieser Gleichung war gestattet, da sie in dem Gebiete der kleinen Wellenlängen ebenso genügt wie die Formel Plancks.

Nach W. Wien läßt sich beim schwarzen Körper für eine Wellenlänge λ die Strahlungsintensität E_λ durch die Gleichung

$$E_\lambda = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{\frac{-c_2}{\lambda T}}$$

ausdrücken. In dieser Gleichung sind c_1 und c_2 Konstanten und T stellt die absolute Temperatur des Körpers dar, für den der Wert E_λ gesucht wird.

Hat man es mit einem grauen Körper zu tun, z. B. Kohlenstoff, dann ist:

$$E_\lambda = c_1' \lambda^{-5} \cdot e^{\frac{-c_2}{\lambda T}}.$$

In dieser Gleichung sind wiederum c_1' und c_2 Konstanten, die von T und λ unabhängig sind.

Ist der Strahler dagegen selektiv, so muß man sein Absorptionsvermögen (A_λ) für die Wellenlänge λ berücksichtigen. Man hat dann nach dem Kirchhoffschen Gesetz für das Emissionsvermögen E_λ' des selektiven Strahlers: $E_\lambda' = A_\lambda \cdot E_\lambda$, wenn E_λ wieder die Strahlungsintensität des schwarzen Körpers für die Wellenlänge λ darstellt. Daraus folgt:

$$E_\lambda' = A_\lambda \cdot c_1 \lambda^{-5} e^{\frac{-c_2}{\lambda T}}. \qquad \text{(I)}$$

Ich habe nun die Werte von E_λ für einen grauen Körper bei verschiedenen Werten von λ, wie oben angegeben wurde, für eine Temperatur von 2100^0 abs. berechnet. Dabei wurde, während λ in Mikrons ausgedrückt wurde, für c_2 der Wert 14350 angenommen. Ebenso habe ich für Wolfram bei zwei Temperaturen (2370^0 und 2570^0 abs.) die Änderung von E_λ mit λ berechnet, wobei ich annahm, daß A_λ mit λ nach den von Coblentz (l. c.) angestellten Messungen variiert [1]).

Man kann nun die Frage aufwerfen: Wie würden sich bei Anwendung der Sektormethode die verschiedenen Werte von E_λ (für variierendes λ) auf der photographischen Platte äußern, wenn die Platte für alle Wellenlängen gleich empfindlich wäre und durch die optische Einrichtung keine selektive Absorption stattfände. Dann geht die vorher angegebene Beziehung [2])

$$\log \frac{(J_\lambda)_1}{(J_\lambda)_2} = 1{,}5 \cdot (l_1 - l_2)$$

---

[1]) Im übrigen hat diese Korrektion hinsichtlich der selektiven Strahlung des Wolframs bei kleinem Wert der Wellenlänge keinen großen Einfluß; unterhalb 0,04 μ habe ich die Werte von Coblentz extrapolieren müssen. Ich will hierbei noch bemerken, daß mir nach Beendigung der Berechnung Worthings Messungen (Journ. Frankl. Inst. **181**. 417. 1916) über das Absorptionsvermögen von W in die Hände kam; die für uns sehr untergeordnete Korrektion für die Änderung mit der Wellenlänge braucht dafür aber nicht geändert zu werden.

[2]) G. Holst und L. Hamburger (l. c.).

über in:

$$\log \frac{E_{\lambda 1}}{E_{\lambda 2}} = 1{,}5\,(l_1 - l_2) \qquad \text{oder} \qquad l_1 - l_2 = \frac{2}{3} \log \frac{E_{\lambda 1}}{E_{\lambda 2}}\,. \tag{II}$$

Kombinieren wir diese Beziehung (II) mit der obenstehenden (I), dann ist es also möglich, einen Zusammenhang herzustellen zwischen λ und l. Wir wollen in zwei Beispielen einzelne Werte angeben:

I. Kohlenstoff. $T = 2100^0$ K.

Für $\lambda = 4100$ A.-E. $= 0{,}41\ \mu$ hat man:

$$E_{4100} = \frac{c_1'}{0{,}41^5 \cdot e^{\frac{14350}{0{,}41 \cdot 2100}}} = 4{,}966 \cdot 10^{-6} \cdot c_1'\,.$$

Diese Berechnung kann man in der gleichen Weise für einige kleinere Wellenlängen anstellen, man findet dann die in der Tabelle A angegebenen Werte.

Tabelle A.

λ	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,32 μ
$\frac{E_\lambda \cdot 10^6}{c_1'}$	4,966	3,711	2,719	1,955	1,374	0,158

Wenden wir hierauf Gleichung (II) an, für die wir als Beispiel wählen

$$(l_1 - l_2)_{\text{cm}} = \frac{2}{3} \log \frac{E\,4100}{E\,4000}\,,$$

so findet man:

$$(l_1 - l_2)_{\text{cm}} = \frac{2}{3} \log \frac{4{,}966}{3{,}711} = 0{,}084 \text{ cm}\,.$$

Gebraucht man nun die in der Tabelle B angegebenen Indizes für l, so kann man die Resultate

Tabelle B.

λ	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,32 μ
l	l_1	l_2	l_3	l_4	l_5	l_6

in der in der Tabelle C angegebenen Weise ausdrücken.

Tabelle C.

$l_1 - l_n$	Δl
$l_1 - l_2$	0,84 mm
$l_1 - l_3$	1,74 „
$l_1 - l_4$	2,7 „
$l_1 - l_5$	3,7 „
$l_1 - l_6$	10,0 „

II. Wolfram. $T = 2570^0$ K.

Jetzt hat man (z. B.) für $\lambda = 3200$ A.-E. $= 0{,}32\ \mu$:

$$E_{3200} = A_{0,32} \cdot c_1 \cdot \frac{1}{0{,}32^5 \cdot e^{\frac{14350}{0,32 \cdot 2570}}} = 7{,}843 \cdot 10^{-6} \cdot c_1 \cdot A_{0,32}\,.$$

Ebenso findet man, indem man A vorläufig als von der Wellenlänge unabhängig annimmt, die in der Tabelle D angegebenen Werte:

Tabelle D.

λ	0,60	0,44	0,40	0,36	0,32 μ
$\frac{E_\lambda \cdot 10^6}{c_1 \cdot A}$	1167	186,8	84,23	30,27	7,843

Wendet man die in der Tabelle E angegebenen Indizes für l an,

Tabelle E

λ	0,60	0,44	0,40	0,36	0,32 μ
l	l_1	l_2	l_3	l_4	l_5

so findet man durch Ausrechnung die in Rubrik 2, Tabelle F angegebenen Werte für Δl:

Tabelle F.

Rubrik Nr. 1	2	3
$l_n - l_5$	Δl	Δl korr.
$l_1 = l_5$	14,47 mm	14,14 mm
$l_2 - l_5$	9,18 „	9,04 „
$l_3 - l_5$	6,88 „	6,78 „
$l_4 - l_5$	3,91 „	3,86 „

Rubrik 3 enthält die Werte, die man findet, wenn man für die Änderung von A_λ mit λ eine Korrektion anbringt; man sieht, daß die dadurch entstandene Änderung sehr unbedeutend ist.

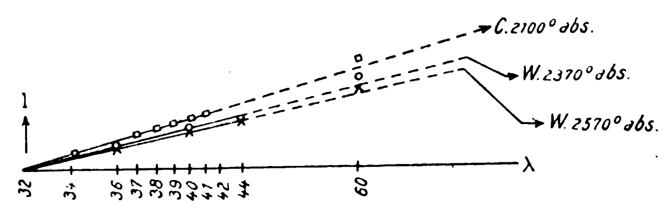


Fig. 6. Graphische Darstellung des berechneten Zusammenhanges zwischen l und λ.

Tragen wir nun in einer graphischen Darstellung die Werte von λ auf der X-Achse ab, und zwar in einem Maßstabe, der mit der Wellenlängenskala des Quarzspektrographen übereinstimmt, und tragen wir die Werte von l (bzw. Δl) auf der Y-Achse ab, so ergibt sich, daß hier der Zusammenhang der beiden Größen praktisch durch eine Gerade wiedergegeben wird (Fig. 6). Tragen wir diese nun ein in die zu-

gehörigen Figuren (Figg. 5a und 5b), die den spektrographisch aufgenommenen Zusammenhang zwischen l und λ wiedergeben, dann zeigt sich, daß die zwischen ca. 3600 und ca. 4200 A.-E. gelegene „empirische“ Gerade einen etwas anderen Neigungswinkel hat als die „berechnete“. Die Winkeldifferenz dieser beiden gibt uns ein direktes Maß für die selektive Wirkung der photographischen Platte und der optischen Einrichtung in diesem Gebiete.

Es ergibt sich, daß das Beobachtungsresultat mit der Kohledrahtlampe, nahezu, jedoch nicht vollständig mit dem bei W. gefundenen übereinstimmt ($T = 2570^0$). Ich habe die Winkeldifferenz in Figg. 5a und 5b eingetragen; beim Nachmessen wird man einen gewissen Unterschied zwischen a und a' bemerken; der Wert von a ist $5{,}5^0$ und der von a' $6{,}5^0$. Eine Beobachtung mit Wolfram bei $T = 2370^0$ ergab den gleichen Wert wie a'. Es läßt sich schwer entscheiden, welches der richtige Wert ist. Beim Kohlenstoff sehen wir, daß eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Temperaturmessung besteht; dazu kommt die Undefinierbarkeit der „amorphen“ Kohle. Dem gegenüber hat man bei Wolfram den Nachteil der selektiven Strahlung dieses Elementes (vgl. das Frühere). Es wird genügen, wenn wir hier das Mittel annehmen, da wir doch der Vorsicht halber die Korrektion für die Selektivität nur auf einem Gebiete anbringen werden, das nicht mehr als 500 A.-E. umfaßt. Für ein derartiges Intervall hat die Differenz von a und a' nahezu jede praktische Bedeutung verloren.

In § 6 werden in zwei Beispielen einige Banden aus dem zweiten positiven Bandenspektrum des Stickstoffes verglichen werden; es wurden dort dazu zwei Gruppen von Bandenkanten genommen. Es war dabei beabsichtigt, das wahre gegenseitige Verhältnis der Intensitäten in einer jeden derartigen Gruppe zu verfolgen.

Dieses gegenseitige Intensitätsverhältnis läßt sich aus der Länge der Bandenkanten finden, sobald man Korrektionen für die Differenz der selektiven Wirkung der Platte und der optischen Einrichtung angebracht hat für die verschiedenen Teile in solch einer Gruppe mit Bezug auf die erste Bandenkante. In dem vorher angegebenen Gebiet (3600 bis 4200 A.-E.) findet man diese Korrektion wieder am leichtesten auf graphischem Wege, und zwar dadurch, daß man in das $l - \lambda$ Diagramm die oben gefundene Winkeldifferenz a so einträgt, daß die Schenkel dieses Winkels sich an der ersten Bandenkante schneiden; man bestimmt auf der Abszissenachse (Wellenlängenskala des Quarzspektrographen) den Ort der korrigierenden Bandenkanten und mißt auf der graphischen Darstellung die Länge der Stücke, die von den Schenkeln des Winkels a bei jeder in Betracht kommenden Wellenlänge von der Ordinate abgeschnitten werden. Wir setzen also unter diesen Umständen der Einfachheit halber die Korrektion für die erste Kante einer jeden Gruppe gleich Null und geben dann die Korrektion für die anderen Banden an. Man findet die gesuchten Werte in der untenstehenden Taballe G.

Es sei schließlich noch die Bemerkung gestattet, daß man, auch wenn man die Selektivität der Platte und der optischen Einrichtung hat bestimmen können, dennoch nicht die in dieser Verhandlung beim Argon

(als Beispiel) angegebenen Werte für die Längen der Spektrallinien nach Umrechnung direkt miteinander vergleichen darf.

Tabelle G.

λ	Korrektion	λ	Korrektion
I. 4059,0 A.-E.	0 mm	I. 3804,9 A.-E.	0 mm
II. 3998,0 „	0,2 „	II. 3755,2 „	0,2 „
III. 3942,6 „	0,3 „	III. 3710,2 „	0,3 „
IV. 3894,3 „	0,5 „	IV. 3671,4 „	0,5 „
V. 3856,9 „	0,6 „	V. 3642,0 „	0,55 „

Während nämlich dort die Einflüsse der verschiedenen Faktoren jedesmal für eine einzige Wellenlänge direkt nacheinander gemessen wurden, fand dieses für verschiedene Wellenlänge nicht statt; und bei wechselnder Beleuchtung (ich gebrauchte diffuses Tageslicht) mißt man nicht genau dieselben Längen[1]. Für die im § 6, S. 27 angegebenen Resultate wurde dann auch eine besondere Messung am photographischen Negativ ausgeführt.

§ 6. Intensitätsmessungen bei reinen Gasen.

A. Stickstoff.

Später werden wir ein Beispiel geben für die Bestimmung der Daten bei den Intensitätsmessungen (nämlich beim Argon). Von den Beobachtungen, die an den nach Rot gekehrten, scharfen Kanten der Stickstoffbanden (zweite pos. Stickstoffgruppe) gemacht wurden, veröffentlichen wir hier nur die daraus sich ergebenden Schlußfolgerungen:

1. Die Messungen lassen sich reproduzieren. 2. Der Einfluß der Beleuchtungszeit auf die Länge der Bandenkanten stimmt mit der Berechnung überein. 3. Das Emissionsvermögen des Stickstoffs entspricht der zugeführten Energie. 4. Hinsichtlich des Gasdruckes ergeben sich aus den Messungen die untenstehenden Folgerungen:

a) Bei konstanter Stromdichte nimmt die Lichtintensität bei Verringerung des Druckes für das untersuchte Druckgebiet ab.

b) Das Maximum der ausgestrahlten Energie verschiebt sich dabei nach den kürzeren Wellenlängen.

c) Die zu dem negativen Pol gehörigen Banden zeigen einen charakteristischen Unterschied in ihrem Verhalten im Vergleich zu den sie im Spektrum umgebenden Banden der zweiten positiven Stickstoffgruppe bei Änderung des Gasdruckes.

d) Der Potentialgradient in der positiven Säule sinkt bei Abnahme des Druckes wie auch bei Steigerung der Stromstärke.

e) Die elektrische Entladung beeinflußt den Gasdruck.

[1] Vgl. hierüber meine Dissertation, S. 32, 33, 65, 79.



Nur auf diesen letzteren Punkt soll hier etwas näher eingegangen werden:

Es ist bemerkenswert, daß beim Durchgang des Stromes durch den Entladungsapparat der (hinter dem an der Kathodenseite des Apparates angeschmolzenen Kühler) gemessene Gasdruck ein anderer ist, als wenn der Strom nicht hindurchgeht, und zwar ist er kleiner. Diese Wirkung auf den Druck findet man sowohl bei strömendem wie bei nichtströmendem Gas. Im übrigen waren die Abmessungen des Zirkulationsapparates so gewählt, daß auch dann, wenn die automatische Sprengelpumpe in Tätigkeit war, der Druck im Entladungsrohr praktisch konstant war.

Diese Druckabnahme an der Kathode ist um so auffallender, weil beim Durchgang des Stromes die Kathode und die Anode sehr heiß werden und das Gas in der Umgebung also erwärmt wird; dieses gilt auch gleichfalls, besonders bei dem nicht gekühlten Quarzapparat, für die Kapillarröhre.

Es hätte keinen Sinn, hier die für zahlreiche Gase und unter den verschiedensten Bedingungen von mir beobachteten Zahlen anzugeben. Es sei außerdem erlaubt, die Theorie dieser „Druckeffekte" an anderer Stelle näher zu behandeln. Wohl aber will ich darauf hinweisen, daß ich bei der Anbringung eines zweiten Druckmessers (Mc. Leod) hinter dem auf der Anodenseite angeschmolzenen Kühler dort beim Durchgang des Stromes eine Steigerung des Druckes fand. Und in Übereinstimmung damit, daß schon eine Steigerung des Druckes durch die beim Durchgang des Stromes auftretende Erwärmung der Elektroden usw. entstehen mußte, ergibt sich, daß die Zunahme des Druckes an der Anodenseite größer ist als die Abnahme des Druckes an der Kathodenseite.

Beispiel:

Bei einer Beobachtung mit reinem Stickstoff, einer Stromstärke von 292 m A. und einer Stromdichte von 7,1 A/cm^2 wurde gefunden, daß beim Durchgang des Stromes der Druck auf der Anodenseite 0,95 mm, auf der Kathodenseite 0,67 mm betrug, während vor dem Durchgang des Stromes ein Druck von 0,76 mm beobachtet wurde. Nach Beendigung des Versuches fand ich wieder diesen ursprünglichen Druck. Man sieht, daß der Effekt, wenn man ihn in Prozenten ausdrückt, erheblich ist.

Einem chemischen Vorgange kann man diese Erscheinung nicht zuschreiben. Denn sie tritt auch bei einem Edelgase wie Argon auf, tritt um so stärker hervor, je größer die Stromdichte ist, wird geringer, je niedriger das Molekulargewicht des Gases ist und nach Unterbrechung des Stromes tritt, wie schon in dem oben angegebenen Beispiel bemerkt wurde, wieder der ursprüngliche Druck auf. Diese Tatsachen führen dazu, eine physikalische Ursache anzunehmen. Die nächstliegende Erklärung ist ein Transport von Masse durch den elektrischen Strom.

Bei Stromdichten, die außerordentlich gering sind verglichen mit den hier angewendeten, wurden sehr geringe Änderungen des Druckes

an der Kathode bei Entladungen konstatiert von J. Stark[1]), und später wurden sie mehr quantitativ untersucht von A. Wehnelt und J. Franck[2]). Sie finden jedoch eine Zunahme des Druckes an der Kathode bzw. Abnahme des Druckes an der Anode. Die Beobachtungen Wehnelts und Francks weichen aber insofern von den meinigen ab als sie

1. bei sehr niedrigen Stromstärken arbeiten (unter 6 m A.),
2. ihre Beobachtungen erfolgen unterhalb eines Druckes von 0,136 mm.

Bei derartig niedrigen Drucken und bei großen Potentialdifferenzen (vgl. 3.) hören die negativen Elektrizitätsträger auf, Gasatome von der Kathode nach der Anode zu transportieren, sie bewegen sich als Elektronen. Unterhalb 0,12 mm sind bereits, wie Wehnelt und Franck es ableiten, alle Träger der negativen Elektrizität, praktisch gesprochen, ohne Masse. Man hat es dann also mit einem Transport negativer Elektronen zu tun (die praktisch jeder Masse entbehren) und in entgegengesetzter Richtung mit positiven Ionen mit relativ großer Masse. Daher kommt es, daß dann gerade an der Kathodenseite eine Zunahme des Druckes auftritt.

3. Sie arbeiten mit sehr großen Potentialdifferenzen.

Ich habe dagegen bei meinen Versuchen fast immer über 0,28 mm gearbeitet, bei sehr großer Stromdichte und niedriger Potentialdifferenz. Unter diesen Umständen ist das Wesen der Stomleitung komplizierter. Nichtsdestoweniger scheint es mir, daß diese so deutlich wahrnehmbaren Druckänderungen, die, soweit mir bekannt ist, bisher noch nicht konstatiert worden sind, uns ein Hilfsmittel in die Hand geben, um bei zweckmäßiger Anordnung der Versuche etwas mehr über das Wesen der Stromleitung in Gasen zu erfahren, wenn auch die Verhältnisse komplizierter sind als bei sehr niedrigem Druck.

Es ist schon vorher bemerkt worden, daß sich bei Änderung der Stromdichte auch die Temperatur verschiedener Unterteile des Entladungsapparates ändert. Kühlt man aber das ganze mit Wasser, so kann man diese Schwierigkeit wenigstens zum Teil beseitigen. Es bleibt dann zwar noch der Einfluß einer einzigen anderen Variablen (des Potentialgradienten), aber diese ändert sich oftmals nicht allzu sehr. Das eine wie das andere hat zur Folge, daß es mit dem beschriebenen Apparat dennoch möglich war, wenn auch näherungsweise, bei Messungen am Stickstoff festzustellen, daß der Druckeffekt (ungefähr) linear mit der Stromdichte zunimmt, was mit dem, was man theoretisch erwarten konnte, übereinstimmt.

In der nachstehenden Tabelle findet man einige hierauf sich beziehende Beobachtungen vereinigt; in dieser ist in der mit Δp überschriebenen Rubrik die Differenz des bei der jeweiligen Stromstärke abgelesenen Druckes und des Gasdruckes angegeben, der vor dem Durchgang des Stromes beobachtet wurde. Beachtet man nun, daß der Fehler beim Ablesen des Druckes bis 0,005 mm beträgt, so kann man sehr

[1]) Boltzmann, Festschrift. 309. 1904.
[2]) Verh. d. D. phys. Ges. 12. 444. 1910.

wohl aus der letzten Rubrik auf die Konstanz der dort angegebenen Größe schließen.

Stromstärke A in m A.	Gasdruck p an der Kathodenseite	Δp	$\frac{\Delta p}{A} \cdot 10^4$
0	1,178 mm		
130	1,143 „	0,035 mm	20
200	1,130 „	0,048 „	24
300	1,110 „	0,068 „	23
400	1,090 „	0,088 „	22

Ich muß endlich noch bemerken, daß es mir gelang, auch bei einem Druck von 0,087 mm eine Gleichstromentladung durch den Stickstoff zu senden bei einer Stromdichte von 7,2 Amp./qcm. Auch hier bemerkte ich, wenn auch in geringerem Maße, den Druckeffekt (Quarzapparat, Klemmenspannung 118 Volt).

Wir sahen, daß bei den Versuchen Wehnelts und Francks ein Druckeffekt vorhanden ist, der dem unsrigen entgegengesetzt ist, und daß dieses Verhalten sich erklärt durch die Tatsache, daß unter den Verhältnissen, unter denen sie arbeiteten, die negativen Ionen als freie Elektronen auftreten.

Aus der Tatsache, daß unser Druckeffekt, wie sich herausstellte, in Stickstoff auch noch bei 0,087 mm Druck vorhanden ist, folgt, daß die negativen Elektrizitätsträger, so lange der Gasdruck noch nicht so niedrig ist, daß die bei relativ geringem Potentialgefälle stattfindende kräftige Entladung verhindert wird (wenigstens teilweise), mit einer relativ großen Masse beladen sind. Zwar fanden Wehnelt und Franck bei ihren Versuchen, wie oben schon angegeben wurde, daß unterhalb 0,12 mm alle Träger der negativen Elektrizität praktisch ohne Masse sind, aber man beachte, daß sie bei sehr großen Potentialdifferenzen arbeiteten.

Bevor wir die am Stickstoff angestellten Beobachtungen verlassen, mögen noch ein paar Bemerkungen hier eingeflochten werden. Während ich auf die gegenseitige Vergleichung der Intensitäten einiger Banden aus dem zweiten positiven Bandenspektrum des Stickstoffs am Ende des § 6 zurückkomme, mag hier gestattet sein, mit ein paar Worten auf den großen Unterschied aufmerksam zu machen, der in dem spektrographischen Bild auftritt, wenn man die drehbare Sektorscheibe durch einen Rauchglaskeil ersetzt. Dieser große Einfluß, der eine Folge der selektiven Wirkung des Rauchglaskeils darstellt, ist sehr deutlich erkennbar auf der in Fig. 7 (Tafel I) wiedergegebenen Photographie. Spektrum 2 ist mit dem Rauchglaskeil, Spektrum 1 mit der drehbaren Sektorscheibe aufgenommen. Man ersieht aus der Aufnahme 1, daß das Zentrum der Stickstoffemission im ultravioletten Teil liegt. Wenn man Aufnahme 2 damit vergleicht, sieht es aus, als ob diese nach der größeren Wellenlänge zu verschoben ist. Daß das Spektrogramm 1 auf unserem Bilde an einigen Stellen keine Banden zeigt, an denen dieselben in Aufnahme 2

sehr wohl zu finden sind, ist eine Folge der viel kürzeren, wirksamen Belichtungszeit, die bei dem drehbaren Sektor verwandt wurde.

Fig. 8 (Tafel I), die bei stillstehendem Sektor aufgenommen wurde, zeigt die gleichmäßige Belichtung des Spaltes des Spektrographen.

B. Wasserstoff.

Die Messungen mit diesem Gas sind schwierig. Denn unsere Kathode ist mit Barium- und Calciumoxyden bedeckt. Begreiflicherweise tritt zwischen diesen Stoffen und dem Wasserstoff beim Durchgang der Entladung eine Reaktion auf. Das hat für uns einen doppelten Nachteil. Zunächst entsteht als Verunreinigung Wasserdampf. Sodann wird die Wirkung der Wehneltkathode geschwächt, so daß das Entladungspotential steigt, wodurch das andauernde Einhalten konstanter elektrischer Bedingungen erschwert wird.

Die Schwierigkeit, daß Wasserdampf entsteht, ist insofern nicht schwerwiegender Natur, als wir mit strömenden Gasen arbeiten, deren Stromrichtung von der Anode nach der Kathode gerichtet ist. Der an der Kathode entstehende Wasserdampf wird also direkt hinweggeführt, so daß es ziemlich ausgeschlossen ist, daß derselbe gegen den Gasstrom in die Kapillarröhre der Entladungsbahn hineindiffundieren kann. (Der weggeführte Wasserdampf wird mit Hilfe flüssiger Luft festgelegt.) Außerdem wurde vor den Aufnahmen die Entladung so lange durch den mit reinem, strömendem Wasserstoff gefüllten Apparat gesandt, bis der Druck des Wasserstoffs konstant blieb. Man erhält dann einen Zustand, in dem zwar die Oberfläche der Oxydkathode reduziert ist, die darunter liegenden Oxyde aber nicht mit dem Wasserstoff direkt in Berührung gekommen sind, so daß die das Potential erniedrigende Wirkung noch vorhanden ist. Wie sich begreifen läßt, bleiben aber die Versuche mit Wasserstoff schwierig. Darauf hat man bei den Potentialmessungen zu achten; man kann den Beobachtungen nicht dasjenige Maß von Reproduzierbarkeit zuerkennen, das man wohl wünschen möchte. Am verläßlichsten sind noch die Messungen, bei denen man von den Variablen nur die elektrische (Erhöhung der Stromdichte) verändert; dieser Einfluß kann, wenn alles einmal eingestellt ist, in wenigen Minuten photographisch aufgenommen werden. Ich will mich im übrigen mit dem Hinweis begnügen, daß auch hier mit der Zunahme der Stromstärke die Klemmenspannung abnahm, daß sich bei Erhöhung des Druckes die Intensität in dem angewandten Intervall (1,94 bis 0,28 mm) wenig änderte. (Die Änderung besteht im Gegensatz zum Stickstoff in einer Abnahme bei zunehmendem Druck), aber daß auf jeden Fall das Verhältnis des ausgestrahlten Lichtes zu dem zugeführten Energiequantum hier bei zunehmendem Druck abnimmt und daß mit schwächer werdendem Druck sich das Maximum der Energie nach den kürzeren Wellenlängen zu verschiebt.

Diese Schlüsse stimmen aufs beste überein mit dem, was K. Ångström gefunden hat (l. c.), wie auch mit den Messungen von J. Schwedes

(l. c.), was den Einfluß der Stromstärke und des Druckes betrifft. Schwedes wiederholte in verbesserter Weise die spektro-photometrischen Messungen Jungjohanns für Wasserstoff und fand bei Drucken unterhalb 3 mm, daß die Intensität der Wasserstofflinien sich verhält wie die Stromstärke; aus seinen Zahlen ergibt sich, daß auch bei ihm, ebenso wie bei meinen Versuchen, die Genauigkeit nicht größer ist als 10 %. Er hat die Klemmenspannungen nicht gemessen. Beachtet man das Sinken des Potentialgradienten in der positiven Säule mit zunehmender Stromdichte, so kann man auch hier (besser als wenn man den Parallelismus mit der Stromdichte angibt) schließen, daß die hinzugefügte Energie und die Strahlung einander linear entsprechen.

Das Verhalten der Klemmenspannung (starke Zunahme mit zunehmendem Wasserstoffdruck, Abnahme mit steigender Stromdichte) stimmt mit dem überein, was W. Matthies und H. Struck[1]) fanden: Die Änderung des Potentialgradienten mit der Stromdichte ist geringer als beim Stickstoff, aber die Änderung des Gradienten mit dem Druck ist viel größer.

Die Abnahme des Gasdruckes an der Kathode beim Durchgang des Stromes läßt sich bei meinen Beobachtungen am Wasserstoff fast nicht wahrnehmen.

C. Argon.

a) Einfluß der Stromdichte.

Verstärkt man beim Argon den durch den Gleichstrom-Entladungsapparat geschickten elektrischen Strom, so kann man schon mit dem bloßen Auge den Umschlag (Rosa—Blau) des roten in das blaue Spektrum wahrnehmen. Um hierauf näher eingehen zu können, ist in der Tabelle H, in der einige der betreffenden Messungen zusammengefaßt sind, ein Unterschied gemacht zwischen den Linien des blauen und denen des roten Spektrums. Sowohl aus den dort angegebenen Zahlen wie aus dem zugehörigen Spektrogramm (Fig. 9, Tafel I) kann man deutlich erkennen, daß bei größerer Stromdichte die Intensität des roten Spektrums sich beinahe nicht mehr ändert, im Gegensatz zu der des blauen. Offenbar hat man es hier mit einem zweiten „Träger" zu tun, der bevorzugt wird. [Vgl. die Ansichten von J. Stark[2]).]

Diese merkwürdige Änderung der Intensität der Linien beider Spektren kommt auch gut zum Ausdruck, wenn man die Beziehung zwischen Lichtintensität und Stromstärke graphisch darstellt (Fig. 10). Wir haben dort die bei einer Stromstärke von 580 m A. erreichte Intensität für jede Linie gleich 100 gesetzt. Die Kurven I und II in Fig. 10 stellen dann typische Repräsentanten des blauen und des roten Spektrums dar. Der in dieser graphischen Darstellung sich ausdrückende Charakter stimmt völlig mit dem spektro-photometrischen Resultaten P. G. Nuttings und O. Tugmans[3]) überein.

[1]) Verh. d. D. phys. Ges. **14**. 83. 1916.
[2]) Vgl. u. a. Ann. d. Phys. (4) **49**. 180. 1916; ebendort (4) **52** 246. 1917.
[3]) Bull. Bur. of Stand. **7**. 62. 1911.

Weder für die Linien des roten noch für die des blauen Argonspektrums ist der Einfluß der Stromdichte auf die Intensität der Linien völlig gleich; dieser auch aus Fig. 10 folgende Schluß stimmt gleichfalls mit den visuellen Messungen Nuttings und Tugmans überein. Gerade um hervortreten zu lassen, daß besonders bei den Linien des blauen Argonspektrums der Einfluß der zugeführten Energie auf die Intensität der emittierten Wellenlänge verschieden ist, für verschiedene Werte von λ, habe ich in Fig. 10 die Beziehung zwischen Intensität und Stromstärke für vier Linien des blauen Argonspektrums angegeben.

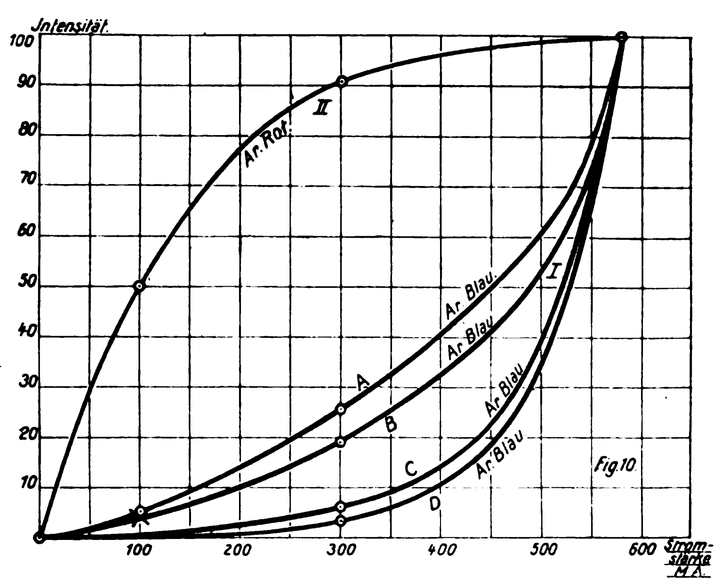


Fig. 10. Graphische Darstellung der Beziehung zwischen Lichtintensität und Stromstärke für das rote und das blaue Argonspektrum.

Tabelle H (zu Fig. 10).

Quarzapparat. Abstand der Elektroden 85 mm, Länge der Kapillarröhre 52 mm, Durchschnitt 4,15 qmm, Belichtungsdauer 3′.

Aufnahme-Nr.	$\lambda = 4333{,}5$	4044,4	3949,0	Klemmen-Spannung	Gasdruck	Stromstärke m A.	Stromdichte A/qcm	4426,6	4348,0	3875,2	3850,7
1	10,9 mm	8,4 mm	8,0 mm	95 V	0,32 mm	100	2,4	nicht vorhanden	7,5 mm	nicht vorhanden	nicht vorhanden
Δ 2 – 1	1,3 „	1,8 „	1,7 „						3,6 „		
2	12,2 „	10,2 „	9,7 „	83 „	0,32 „	2995	7,2	klein, schwer zu messen	11,1 „	ca. 10 mm*	7,9 mm
Δ 3 – 2	0,7 „	0,1 „	0,1 „						4,1 „		2,9 „
3	12,9 „	10,3 „	9,8 „	78 „	0,32 „	580	14,1	11,7 mm	15,2 „	12,6 „	9,8 „
	Ar rot							Ar blau			

* Infolge eines Fehlers in der Platte nicht gut zu messen.

Die oben mitgeteilten Beobachtungen fanden an einem sehr reinen Argon statt. Es waren dafür noch besondere Vorsorgemaßregeln nötig: So wurden die Elektroden zuvor bei großen Stromdichten im Argon „ausgeglüht“; erst dann wurde das für die Messungen bestimmte Argon direkt einer in Tätigkeit sich befindenden Kalizelle entnommen; zugleich blieb die Kalizelle in Tätigkeit in der Zirkulationsbahn. Man sieht auf dem so gewonnenen Spektrogramm (Fig. 9) keine Spur von Stickstoffbanden, die sonst bei der geringsten Verunreinigung besonders bei großen Stromdichten im Ultraviolett auftreten. So werden wir unten sehen, daß für den Fall, daß man die Elektroden zuvor nicht in Argon „ausgeglüht“ hat, schwache Stickstoffbanden bei $\lambda = 3576{,}9$; $3371{,}2$ und $3158{,}9$ auftreten können. Ich muß nun hier hinzufügen, daß an den Stellen, die diesen persistenten Stickstoffbanden benachbart liegen, in der Literatur Linien des blauen Argonspektrums angegeben werden (vgl. das Handbuch V von H. Kayser), deren Intensität relativ groß sein soll. Unter den Umständen aber, unter denen ich arbeitete, habe ich, sogar bei Anwendung großer Stromdichten (14,1 Amp./qcm), diese Linien des blauen Argonspektrums nicht wiederfinden können; auf jeden Fall haben sie unter den hier vorhandenen Bedingungen bestimmt nicht die (für andere elektrische Bedingungen in der Literatur) angegebenen Intensitäten.

Man kann weiterhin die Frage aufwerfen, ob Spuren von Stickstoff das Charakteristische der oben bei den Intensitätsmessungen am Argon besprochenen Erscheinungen verändern. Ich habe deshalb ein in meiner Dissertation wiedergegebenes Spektrogramm aufgenommen mit einem durch eine minimale Quantität Stickstoff (der von nicht in Argon „ausgeglühten“ Elektroden herrührte), verunreinigten Argon. Man sieht da vor allem dort, wo die größte Stromdichte angewandt wurde, die oben besprochenen Stickstoffbanden im Ultraviolett auftreten. Die an diesem Spektrogramm ausgeführten Messungen liefern, wenn man sie in der gleichen Weise, wie dieses für Fig. 10 angegeben wurde, auf eine graphische Darstellung überträgt, eine derselben vollkommen analoge Figur.

Ergebnis: Spuren von Stickstoff verändern das Charakteristische der sich im roten und blauen Argonspektrum abspielenden Erscheinungen nicht.

b) Einfluß des Druckes.

Wir teilen hier nur drei aus den Beobachtungen sich ergebende Bemerkungen mit:

I. Auch hier verhalten sich die blauen Argonlinien gar nicht in gleicher Weise.

Viel regelmäßiger verhalten sich in diesem Gebiet, entsprechend der Darstellung Nuttings und Tugmans, die roten Linien.

II. Die Klemmenspannung steigt etwas mit sinkendem Druck (0,74 mm → 0,31 mm). Bei reichlich 3 mm Druck erreichte bei unserem Quarzapparat[1]) die Klemmenspannung den niedrigen Betrag von 55 Volt.

[1]) Einzelheiten über den Quarzapparat findet man in dem Kopf der Tabelle II.

Zieht man hier noch Kathode- plus Anode-Gefälle ab, so sieht man, daß unter unseren Verhältnissen Argon in der Tat dem elektrischen Strom einen außerordentlich geringen Widerstand bietet. Unter den hier vorliegenden Verhältnissen habe ich für die Klemmenspannung beim Argon Werte gefunden, die viel kleiner waren als diejenigen für Neon, für das Bouty[1]) einen niedrigeren Wert der „elektrischen Kohäsion" gefunden hatte. Bei sehr beträchtlicher Erhöhung des Druckes über 3 mm hinaus ändert sich der Wert dieser Klemmenspannung wenig oder gar nicht. Außerdem besitzen Spuren von Stickstoff hierauf einen viel geringeren Einfluß als beim Neon und Helium. Reines Argon scheint deshalb zur Anwendung in bestimmten Typen von Bogenlampen geeignet zu sein.

III. Argon zeigte die Druckeffekte, über die wir auf S. 18–20 sprachen, sehr deutlich. Dieses ist der beträchtlich großen Masse der Moleküle zuzuschreiben. Denn, wenn durch das Anlegen des elektrischen Feldes unter den angegebenen Bedingungen der Druckeffekt auftritt, werden die Gasmoleküle dagegen Widerstand leisten und durch Diffusion im entgegengesetzten Sinne die Druckdifferenz aufzuheben versuchen. Da die Geschwindigkeit der Moleküle umgekehrt proportional ist der Wurzel aus dem Molekulargewicht, wird bei zunehmendem Molekulargewicht die Diffussionsgeschwindigkeit abnehmen und erst bei größerer Druckdifferenz mit dem elektrischen Verschiebungsfaktor ins Gleichgewicht kommen.

D. Neon.

Bei diesem Gase des neueren Moorelichtes lauten die Schlußfolgerungen folgendermaßen:

1. Die ausgestrahlte und die zugeführte (elektrische) Energie sind einander proportional.

2. Für das untersuchte Druckgebiet nimmt die Lichtemission bei Erhöhung des Druckes zu.

E. Helium.

Aus den Beobachtungen mit Helium folgt:

1. Die Lichtemission nimmt langsamer zu als die Stromdichte, aber sie ist innerhalb der Beobachtungsfehler noch proportional der zugeführten Energie.

2. Bei Druckabnahme verschiebt sich das Maximum der ausgestrahlten Energie nach dem Ultraviolett. Die zu verschiedenen Serien gehörenden Spektrallinien verhalten sich dem Einfluß des Druckes gegenüber sehr verschieden.

3. Unter Vorbehalt[2]) schließen wir, daß, wenigstens für die Hauptserien, die Zunahme der Lichtemission mit der Stromstärke (wahrscheinlich) im ultravioletten Teil geringer ist für die Spektrallinien von kürzerer Wellenlänge.

---

[1]) Compt. rend. **138.** 616; **140.** 1380; Soc. franç. de phys. Nr. 216. 1904.

[2]) Nähere Einzelheiten in der Dissertation.



F. Zusammenfassung der unter A. bis E. mitgeteilten Resultate hinsichtlich der Lichtemission der reinen Gase.

Als die wichtigste allgemeine Schlußfolgerung kann man die hinstellen, daß, mit Ausnahme des Argons und vielleicht einiger der Heliumlinien, die Intensität der Spektrallinien oder Banden aller untersuchten Gase innerhalb der Beobachtungsfehler (und in dem untersuchten Gebiete) proportional ist der zugeführten Energie, und daß mit abnehmendem Druck das Maximum der Energie sich nach dem Ultraviolett verschiebt[1]).

Außerdem lehren uns die Beobachtungen, daß die hier angewandte Meßmethode ein sehr geeignetes Mittel darstellt, um Linien oder Banden, die zu verschiedenen „Trägern" gehören, voneinander zu unterscheiden.

G. Gegenseitige Vergleichung der Intensitäten einiger Banden aus dem zweiten positiven Bandenspektrum des Stickstoffs.

Während bei der Feststellung der bisher mitgeteilten Resultate für jede Wellenlänge besonders die Einflüsse der verschiedenen Faktoren untersucht wurden, werden jetzt zwei Beispiele gegeben, in denen für Stickstoff das gegenseitige Verhältnis der Intensitäten einiger Spektralbanden von verschiedenen Wellenlängen betrachtet wird.

Das Folgende stellt also eine Anwendung der in § 5 gewonnenen Resultate dar.

I. Beispiel. Von den Kanten der Banden 4059,0 (1), 3998,0 (2), 3942,6 (3), 3894,3 (4), 3856,9 (5) wurden auf einem mit Hilfe der Sektormethode aufgenommenen Spektrogramm die Längen gemessen.

Die in der Tabelle I, Rubrik 1, angegebenen Werte von Δ wurden gefunden.

Tabelle I.

Längendifferenzen	Δ beobachtet	Δ korr.	Intensitätsverhältnis
$l_4 - l_5$	1,6 mm	1,5 mm	$\frac{J_4}{J_5} = 1{,}7$
$l_3 - l_5$	2,4 „	2,1 „	$\frac{J_3}{J_5} = 2{,}1^-$
$l_2 - l_5$	2,55 „	2,15 „	$\frac{J_2}{J_5} = 2{,}1$
$l_1 - l_5$	0,9 „	0,3 „	$\frac{J_1}{J_5} = 1{,}1$
Nr. der Rubrik	1	2	3

Bringt man die in § 5 angegebenen Korrektionen an, so findet man die in der zweiten Rubrik mitgeteilten korrigierten Längendifferenzen.

[1]) Wir wollen nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß in meiner Dissertation für alle die verschiedenen Gase die aus den Beobachtungen hergeleiteten Schlüsse, soweit möglich, an den in der Literatur bekannten Messungen nachgeprüft wurden, die aber — wenn sie schon dem Kriterium gehöriger elektrischer Bedingungen genügten —, subjektiv und visuell waren.



Aus diesen ergeben sich dann die in der 3. Rubrik wiedergegebenen Intensitätsverhältnisse.

II. Beispiel. In derselben Weise wie oben wurde das Intensitätsverhältnis für die folgenden Stickstoffbanden untersucht; 3804,9 (1'); 3755,2 (2'); 3710,2 (3'); 3671,2 (4'); 3642,0 (5'). Die Resultate sind in

Tabelle J.

Längendifferenzen	Δ beobachtet	Δ korr.	Intensitätsverhältnis
$l_4' - l_5'$	2,75 mm	2,7 mm	$\frac{J_4'}{J_5'} = 2{,}5^+$
$l_3' - l_5'$	4,85 „	4,6 „	$\frac{J_3'}{J_5'} = 4{,}9$
$l_2' - l_5'$	6,05 „	5,7 „	$\frac{J_2'}{J_5'} = 7{,}2^-$
$l_1' - l_5'$	6,1 „	5,55 „	$\frac{J_1'}{J_5'} = 6{,}8$
Nr. der Rubrik	1	2	3

der Tabelle J zusammengefaßt; es sei aber darauf hingewiesen, daß die Längen der Banden 1' und 2' schon so groß waren, daß die Genauigkeit des größten Intensitätsverhältnisses vermutlich etwas geringer ist.

Schließlich wollen wir noch in der Weise eine Zusammenfassung geben, daß wir in jeder der beiden behandelten Gruppen die Intensität der ersten Bandenkante gleich 1,0 setzen und die Intensitäten der anderen Glieder der Gruppe danach berechnen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle K angegeben.

Tabelle K.

Band-Nr.	1	2	3	4	5
λ	4059,0	3998,0	3942,6	3894,3	3856,9
J	1,0	1,9	$1{,}9^-$	1,5	0,9
Band-Nr.	1'	2'	3'	4'	5'
λ	3804,9	3755,2	3710,2	3671,2	3642,0
J	1,0	$1{,}0^5$	0,7	$0{,}4^-$	0,15

§ 7. Intensitätsmessungen bei binären Gemischen.

I. Gemische von Gasen, die nicht aufeinander reagieren können.

A. Stickstoffargon.

Diese Gruppe ist interessant mit Rücksicht auf die Verwendung der Gemische von Argon und Stickstoff in der Glühlampenindustrie. Aus den Versuchen ergibt sich:

1. Wenn die Anode aus Aluminium besteht, wird der Stickstoff beim Durchgang der Entladung schnell absorbiert. Es werde darauf hingewiesen, daß hiermit vielleicht ein einfaches Mittel gegeben ist, um Gemische von Argon und Stickstoff zu analysieren.

2. Schon mit Hilfe eines Rauchglaskeils kann man eine Vorstellung bekommen von der Veränderung der Emission des Stickstoffs durch Hinzufügung von Argon, obwohl sich, wie schon bemerkt wurde, bei Vergleichung mit Sektoraufnahmen ergibt, wie sehr das Spektrogramm infolge der selektiven Wirkung des Rauchglaskeiles ein abweichendes Äußeres bekommen hat.

3. Die Klemmenspannung sinkt mit steigendem Argongehalt, aber sie steigt mit zunehmendem Druck schnell, im Gegensatz zu dem Verhalten des reinen Argons.

4. Bei höheren Drucken tritt in dem elektrischen Verhalten wie hinsichtlich der Lichtemission der Stickstoff noch stärker in den Vordergrund.

5. Prinzipiell ändert sich der Charakter in der zweiten positiven Bandengruppe des Stickstoffs durch die Hinzufügung des Argons nicht. Der Stickstoff verhält sich darin qualitativ entsprechend dem Partialdruck im Gemisch. Die negativen Banden verhalten sich ebenso wie bei der Druckerniedrigung des reinen Stickstoffs wieder abweichend.

6. Auch bei den Gemischen findet man innerhalb der Beobachtungsfehler Proportionalität zwischen Emission und zugeführter Energie.

B. Neonstickstoff.

Aus den objektiven Messungen folgt unmittelbar, daß der Nutzeffekt des Neo-Moorelichtes erheblich verringert wird durch die Anwesenheit auch nur geringer Stickstoffquantitäten. Wir bringen als Beispiel für die bei den binären Gemischen von uns befolgte Arbeitsmethode in Fig. 11 (Tafel II) die Reproduktion eines sich hierauf beziehenden Spektrogramms, während Tabelle L die zu den vier auf eine Platte gemachten Aufnahmen hinzugehörigen Bedingungen angibt[1]).

Tabelle L.

Aufnahme-Nr.	Zusammensetzung N_2 in $^0/_0$	Klemmenspannung V	Gasdruck mm	Stromstärke (m A)	Stromdichte (A/qcm)
1	100	220	0,36	200	4,8
2	2	190	0,34	200	4,8
3	2	196	1,91	200	4,8
4	0	199	1,29	194	4,7

Die Emission des Neons wird durch Herabsetzung des Druckes verringert. Nichtsdestoweniger ist der Einfluß der 2 $^0/_0$ Stickstoff auf dem Spektrogramm deutlich zu sehen, wohl ein Beweis, wie stark dadurch die Emission des Neons geschwächt wird.

[1]) Auch jetzt lassen wir der Kürze halber die ausgeführten detaillierten Intensitätsmessungen fort.



C. Argonwasserstoff.

Auch hier sind die Messungen ebenso wie beim Wasserstoff wieder schwierig. Hinzufügung von Argon besitzt auf die am stärksten brechbaren Wasserstofflinien den am meisten schwächenden Einfluß. Hier hat also die Beimischung nicht dieselbe Wirkung wie Erniedrigung des (Wasserstoff-)Druckes. Später wurde dieses Verhältnis auch für Stickstoff-Wasserstoff wiedergefunden.

Eine geringe Hinzufügung von Argon zum Wasserstoff kann die Lichtemission erhöhen. Dieses wird an entspechender Stelle erklärt (Diss. S. 123).

D. Neonhelium.

Das Gemisch verhält sich entsprechend dem, was wir mit Rücksicht auf die Partialdrucke der Komponenten erwarten durften. Die Farbe des emittierten Lichtes ist für das Auge viel weißer als das Neonlicht. Aber die Verbesserung der Farbe geschieht auf Kosten des Energieverbrauchs.

E. Argonquecksilber.

Spuren von Quecksilberdampf nehmen erstaunlich stark an der Lichtemission teil, aber sie erniedrigen die Intensität der Spektrallinien des Argons fast gar nicht.

F. Allgemeiner Schluß aus Teil I.

Man ist allmählich durch visuelle Messungen zu der Überzeugung gelangt, daß bei Gasgemischen das spektrale Verhalten in keinem Teile die Summe desjenigen der Komponenten ist.

Ganz gewiß liegt hierin ein Kern von Wahrheit, vor allem dort, wo die Ionisationsspannungen der Komponenten sich in hohem Grade unterscheiden bzw. stark elektronegative Gase auftreten. Im letzteren Falle treten aber oftmals noch andere Komplikationen auf (cf. Teil II).

Aus dem Vorhergehenden folgt aber wohl, daß man sich vor Übertreibungen hüten muß. Man darf nicht vergessen, daß die Mischung der Gase einen niedrigeren (Partial-)Druck der Komponenten bei bestimmtem Totaldruck zur Folge hat. Und es gilt als eine allgemeine Erscheinung: Bei Druckerniedrigung verschiebt sich die Lichtemission nach dem Ultraviolett. Mit anderen Worten: Bei der Mischung der Gase wird es vor allem bei visuellen Beobachtungen scheinen, als ob das Spektrum eines der beiden Gase in starkem Maße schwindet, besonders wenn die Intensitäten der Emission der Komponenten sehr verschieden sind[1]).

Die spektrale Empfindlichkeit der Edelgase gegenüber Metalldämpfen ist besonders seit den Untersuchungen G. Gehlhoffs[2]) be-

[1]) Bei Gemischen mit Wasserstoff paßt diese Denkweise nicht ganz.
[2]) Verh. d. D. phys. Ges. **13**. 183 1911.



kannt. Dieser fand ferner für ein Gas wie He, daß die Lichtemission des Edelgases durch Hinzufügung von Metalldämpfen stark geschwächt wird. Wir werden später darauf zurückkommen und sehen, daß dieses damit zusammenhängt, daß Helium von allen Gasen die höchste Ionisationsspannung besitzt. Wir sahen aber schon in dem Falle Ar—Hg, daß dort, wenn auch Spuren von Quecksilberdampf sehr stark an der Lichtemission teilnehmen, die Hinzufügung einer geringen Quantität Metalldampf die Lichtemission des Argons nicht, wenigstens nicht erheblich, herabsetzt.

II. Gemische von Gasen, die aufeinander reagieren können.

A. Stickstoffwasserstoff.

Diese ist, wenn man von den nicht streng quantitativen Untersuchungen von P. Lewis[1]) absieht, die einzige binäre Gruppe, die jemals vorher optisch quantitativ untersucht wurde. Die vorhandenen Beobachtungen sind jedoch bei sehr geringen Stromdichten, unter nicht einfachen elektrischen Bedingungen und visuell erfolgt.

E. Waetzmann[2]) kommt hinsichtlich der Stickstoff-Wasserstoffgemische zu dem Schluß: Wird einem Gase auch nur eine kleine Menge eines anderen Gases hinzugefügt, so wird die Intensität der Spektrallinien des ersteren sehr geschwächt, und zwar für Linien von verschiedener Wellenlänge in verschiedener Weise. Die Schwächung ist für Linien von größerer Wellenlänge im allgemeinen größer.

Im Gegensatz dazu war E. Ferry[3]) vorher zu dem Ergebnis gelangt, daß die Intensitäten der Spektren von Gemischen sich verhalten „wie die Gemische der Gase".

Wir sahen (S. 29), daß die Wahrheit in der Mitte liegt.

Bei den Messungen zeigt sich, daß von den Stickstoffbanden die negativen sich wieder anders verhalten als der Rest. Ferner finden wir hier, daß ebenso wie bei der Hinzufügung von Argon zum Wasserstoff die Linien von kleinerer Wellenlänge stärker beeinflußt werden als die von größerer (H_α, H_β, H_γ, H_δ werden hier betrachtet). In dieser Beziehung weicht Wasserstoff von den anderen Gasen ab.

Vergleicht man die unter Mitwirkung der Sektorscheibe gewonnenen Spektren der N_2-H_2-Gemische mit denen der Komponenten, so fällt vor allem eine neue starke Bande auf, die bei λ = ca. 3360 liegt und die bei den Komponenten vollständig fehlt. Fig. 12, in der 3 und 4 Aufnahmen von reinem Stickstoff und Wasserstoff, 1 und 2 Aufnahmen von Gemischen wiedergeben, zeigt dieses deutlich.

Es würde nach Analogie mit dem, was wir bei anderen Gruppen beobachten werden, auf der Hand liegen, hier ein Verbindungspektrum anzunehmen. H. Kayser sagt jedoch 1910 in seinem Handbuch

---

1) Wied. Ann. **69**. 398. 1899; Ann. d. Phys. (4) **2**. 447. 1900.
2) Ann. d. Phys. (4) **14**. 774. 1904.
3) Phys. Rev. **7**. 296. 1898.

(Bd. V, S. 846, mit Bezug auf ein Verbindungsspektrum zwischen N_2 und H_2):

„Fasse ich diese Angaben zusammen, so ist die Folgerung, daß das bis jetzt dem Ammoniak zugeschriebene Spektrum in Wahrheit dem N + O zukommt; nur die Bande von Schuster (5686 bis 5627) kann vielleicht für Ammoniak charakteristisch sein."

Um eine größere Gewißheit zu erlangen, habe ich die Versuche unter anderen Bedingungen wiederholt.

1. Der Uviolglasapparat wurde ersetzt durch einen solchen aus Quarzglas. Das neue Spektrum trat wieder auf.

2. Die Oxydkathode wurde ersetzt durch eine glühende Spirale (Thermoionenstrom) aus Wolfram. Auch jetzt trat das neue Spektrum auf. Dieses ist wichtig, da die Oxyde der Wehnelt-Kathode Linien in ihrem Spektrum in der Gegend von 3360 haben.

3. Niemals fand ich das „neue" Spektrum bei einer Mischung von Wasserstoff oder Stickstoff mit einem indifferenten Gase (z. B. Ar).

Diese Gründe rechtfertigen es, meiner Ansicht nach, wenn man von einem Verbindungsspektrum spricht; die zunächst liegende Verbindung ist Ammoniak.

In der Tat läßt sich in dem in flüssige Luft getauchten Kühler an der Kathodenseite (das zirkulierende Gas verläßt die Strombahn an der Kathodenseite) eine alkalische Reaktion nachweisen und außerdem liefert die Reaktion mit Neßlers Reagens ein positives Resultat.

Außerdem stellt sich bei den N_2-H_2-Gemischen heraus, daß der Druck, auch wenn die Oberflächenschicht der Oxydkathode reduziert ist, stets mit dem Stromdurchgang schnell abnimmt. Und zwar ist dieses eine Folge der von den Kühlern erzeugten Kondensation; nicht nur H_2 verschwindet, sondern auch N_2, und zwar in solchen Quantitäten und so lange, bis alles im Verhältnis von $N_2 + 3H_2$ gebunden ist. (Ich fand dieses durch Druckmessungen bei einem Gemisch von $50\% \, N_2 + 50\% \, H_2$.)

Man kann also in der Tat die Abnahme des Druckes nicht einer sich abspielenden Reaktion zwischen Wasserstoff und dem Oxyd der Kathode zuschreiben. Es findet demnach eine schnelle Bildung von Ammoniak statt. Ich komme sogleich darauf zurück; zuvor will ich jedoch noch ein wenig näher auf Fig. 13 (Tafel II) eingehen. Diese Aufnahme zeigt wieder sehr deutlich die neue Bande; aber man sieht außerdem hier sehr deutlich (was auf allen Negativen, jedoch nicht auf allen Reproduktionen gleich gut zu sehen ist), daß auf beiden Seiten derselben sich eine sehr große Anzahl neuer sehr feiner Linien befindet.

Man kann fragen, woher es komme, daß dieses Verbindungsspektrum bei Anwendung elektrischer Entladungen in Stickstoff-Wasserstoffgemischen nicht früher gefunden worden ist. Dafür lassen sich folgende Gründe anführen:

1. Sowohl das Spektrum des Stickstoffs wie das des Wasserstoffs (besonders wenn man das „Viellinien"-Spektrum des letzteren nicht ausschließt) ist sehr kompliziert. Noch mehr gilt dieses von dem Gemisch.

2. Man hat unter komplizierten elektrischen Bedingungen gearbeitet, mit (im Vergleich zu uns) äußerst geringen Stromdichten und hohen

Potentialdifferenzen. Gewiß sind diese Umstände nicht günstig für die Ammoniakbildung[1]).

3. Macht man unter den von uns angewandten Bedingungen, jedoch ohne Mitwirkung der Sektorscheibe, eine Aufnahme von dem Spektrum eines Gemisches von $N_2 + H_2$, so ist von dem Maximum bei $\lambda = 3360$ nahezu nichts zu sehen, es fällt nämlich vollständig in die blaß abschattierte Seite der N_2-Bande 3371,2 und hebt sich davon dank seiner größeren Intensität erst deutlich ab, wenn die Sektorscheibe in Wirkung tritt. Zwar sind die feineren Linien an beiden Seiten (besonders aber die nach der größeren Wellenlänge zu gelegenen) auch ohne Sektor zu finden, aber sie fallen nicht leicht auf, besonders wenn man das Viellinienspektrum des Wasserstoffs nicht ausschaltet.

Nach der doppelten Bande Schusters bei 5686 bis 5627 habe ich nicht weiter ernsthaft gesucht, weil die Platten, die mir zur Verfügung standen, dort wenig empfindlich zu werden beginnen; bei längerer Belichtung wird außerdem, zum Teil auch infolge der geringen Dispersion des Quarzspektrographen der Bau des zusammengesetzten $(N_2 + H_2)$ Spektrums an dieser Stelle wohl etwas kompliziert.

Schließlich etwas über die Ammoniaksynthese unter dem Einfluß elektrischer Entladungen.

Auch hier gilt der Satz, daß bei den vorhandenen Untersuchungen des Reaktionsmechanismus die elektrischen Bedingungen für die Gewinnung quantitativer Resultate zu kompliziert waren. Es würde wohl der Mühe wert sein, unter einfachen elektrischen Bedingungen und bei größeren Stromstärken (bis jetzt wurden in der Regel nur minimale Stromstärken angewandt) hierauf sich beziehende Untersuchungen anzustellen.

Besonders E. Briner und E. Metter[2]) haben die Bildung des Ammnniaks aus den Komponenten unter dem Einfluß der verschiedensten Formen der elektrischen Entladung und Gasdrucke verfolgt. Sie kommen im allergünstigen Falle zu einem Ergebnis von 38,3 mg NH_3/kWh. Ihre Energieangabe bezieht sich aber nur auf das, was durch ihren Entladungsapparat geht. In Wirklichkeit ist ihr Energieverbrauch infolge der komplizierten elektrischen Bedingungen zwölfmal so groß.

Ich habe zur ersten, groben Orientierung den folgenden Versuch gemacht, bei dem ich dieses Mal das Gas von der Kathoden- nach der Anodenseite strömen ließ, um eine Zerlegung von NH_3 durch die heiße Kathodenspirale zu verhindern; die Anode wurde zwar auch heiß, aber sie war aus dickem Platin gewählt. Durch die Kapillarröhre des Quarzapparates ließ ich bei einer Stromdichte von 12 A/qcm innerhalb zwei

[1]) Ich habe das Spektrum einer Geißlerröhre mit $N_2 + H_2$ unter Zuhilfenahme der Sektorscheibe aufgenommen (die elektrische Entladung wurde mit einem kleinen Induktorium bewerkstelligt) und konnte dann keinen deutlichen Hinweis auf das Ammoniakspektrum finden. Bekanntlich wird sogar ev. vorhandenes NH_3 hier zerlegt Ruhmkorff). Es ist dieses eine weitgehende Zerlegung, da die Dauer der Aufnahme wegen der geringeren Lichtstärke relativ groß ist.

[2]) Journ. de Chim. Phys. 6. 137—178. 1908.

Stunden ungefähr 8 L (bei 0° und 760 mm Druck gerechnet) eines Gemisches von 1 Teil N_2 und 3 Teilen H_2 (unter einem stationären Druck von 12 mm) hindurchströmen. Das hindurchgeströmte Gas passierte einen Kühler mit flüssiger Luft und wurde dann direkt durch eine Gaede-Pumpe weggesogen. Es gelangte also nur einmal in die Entladungsbahn und blieb in derselben nur $^1/_{350}$ Sekunde.

Nichtsdestoweniger ergab sich, daß der Ertrag 109 mg/kWh war[1], also viele Male größer war, als es früher jemals erreicht wurde.

Bei der Entladung wird nur ein Bruchteil des Gases ionisiert oder ev. in Atome gespalten (s. u.). Man sieht also, mit welch einer Geschwindigkeit die Reaktion erfolgt, da noch solche Mengen NH_3 unter relativ ungünstigen Bedingungen gebildet werden. Umgekehrt sind es gerade die bei der Entladung getroffenen Teilchen, welche die Lichtemission auf ihre Rechnung nehmen. Das erklärt uns, warum die NH_3-Bildung sich (wenigstens bei λ = ca. 3360) im Spektrum so deutlich ausdrücken kann, auch wenn der NH_3-Gehalt des Gases gering sein sollte.

Durch besondere Versuche habe ich festgestellt, daß weder die Oxydkathode noch die Wolframkathode (ebensowenig wie das nach der Wand sublimierte Metall) bei unseren Versuchen einen bemerkbaren, fördernden Einfluß auf die NH_3-Bildung ausüben.

Ferner untersuchte ich, ob durch Abänderung verschiedener Faktoren der Ertrag an Ammoniak bei der Synthese aus den Elementen unter Anwendung elektrischer Entladungen in erheblichem Maße beeinflußt werden kann.

Erweitert man die Strombahn, so wird die Klemmenspannung sinken, und, was vor allen Dingen als wichtig erscheint: die Temperatur der Röhrenwand wird dann stark fallen; dadurch wird die Zerlegung von NH_3 infolge der Berührung mit der bei engen Röhren sehr heißen Wand[2]) vermieden. Gleichzeitig wird nun die Dauer des Aufenthaltes des Gasgemisches in der Strombahn außerordentlich vergrößert, besonders wenn man auch eine längere Strombahn wählt.

Ich habe in dieser Richtung einige Versuche gemacht. Ich ließ z. B. innerhalb 2 Stunden etwa 4 L (unter normalen Bedingungen gerechnet) eines Gemisches von einem Teil Stickstoff und drei Teilen Wasserstoff unter einem stationären Druck von 8 mm durch eine Strombahn hindurchfließen, die 36 mm weit und etwa 370 mm lang war. Die Stromdichte war hier etwa 240 mal so klein als bei dem oben beschriebenen Versuch; demgegenüber war jetzt die Zeit, während welcher

[1]) Das NH_3 wurde azidimetrisch bestimmt. Es kann sein, daß infolge der großen Geschwindigkeit des Hindurchströmens nicht das gesamte NH_3 in der flüssigen Luft kondensiert wurde. Es kann auch ein Teil nach dem Anodekühler diffundiert sein, der nicht untersucht wurde. In allen diesen Fällen kann das Resultat nur noch günstiger gewesen sein.

[2]) Bei unserem obigen Versuch war zu Beginn die Quarzkapillarröhre dunkel glühend. Dies ist zum Teil auch eine Folge des angewandten, relativ hohen Gasdrucks und der großen Wärmewirkung bei Entladung durch Wasserstoff. Deshalb wurde bald Wasserkühlung angewandt. Trotzdem war die Temperatur auf der Innenseite der Kapillarröhre noch hoch.



das Gas dem Einfluß der Entladung ausgesetzt war, etwa 2200mal so lang. Der Ertrag war, wie sich herausstellte, noch keine 20 mg/kWh!

Außerordentlich interessant erscheint dieses Resultat beim Vergleich mit den Ergebnissen der ganz neuerdings veröffentlichten Beobachtungen von R. J. Strutt[1]), die mir nach Beendigung der oben behandelten Versuche zu Gesicht kamen. Er findet bei dieser, seiner achten Untersuchung über eine aktive Modifikation des Stickstoffs, daß die Bildung von Stickstoffatomen befördert wird durch Erhöhung der Stromdichte und daß eine Steigerung des Ertrages an aktivem Stickstoff nur bis zu einer gewissen Grenze durch Verlängerung der Strombahn erreicht werden kann. Nach einer gewissen Zeit wird also in dem die Strombahn durchfließenden Gase ein bestimmter Prozentsatz der aktiven Modifikation erreicht, wobei die Destruktionsgeschwindigkeit gleich ist der Bildungsgeschwindigkeit.

Die Analogie mit dem von mir bei der NH_3-Synthese gefundenen Resultat ist auffallend. Und es erscheint nicht zu nicht leichtfertig, mit Bezug hierauf zu schließen auf den wahrscheinlichen Mechanismus der Ammonialbildung unter dem Einfluß der elektrischen Entladung: Der Synthese geht vorher die Spaltung der Moleküle der reagierenden Elemente in Atome. Und daher kommt es, daß die Faktoren, welche den Ertrag an aktivem Stickstoff beherrschen, den gleichen Einfluß ausüben auf den Ertrag an Ammoniak.

Man beachte aber, was A. König[2]) nachgewiesen hat, daß aktiver Stickstoff auf Wasserstoff, der sich im molekularen Zustand befindet, nicht reagiert. Auch der Wasserstoff, für den J. Langmuir[3]) schon die Möglichkeit einer Dissoziation unter thermischen Einflüssen nachwies, muß unter der Einwirkung der elektrischen Entladung dissoziiert werden; es liegt auf der Hand, daß die Faktoren, welche die Dissoziation des Stickstoffs unter der Einwirkung elektrischer Entladungen befördern, dieses ebensogut beim Wasserstoff tun.

Schon E. Briner und E. Mettler (l. c.) sprachen im Jahre 1908 die Vermutung aus, daß der Bildung des Ammoniaks, unter der Einwirkung elektrischer Entladungen, eine Spaltung des Wasserstoffs und Stickstoffs in Atome vorhergehe. Ich glaube aber, daß diese Auffassung durch das, was oben behandelt wurde, eine festere Stütze gewonnen hat[4]).

Vielleicht darf hier noch kurz darauf hingewiesen werden, daß im Gegensatz zu NO die Verbindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff bei hohen Temperaturen nicht beständig ist. Wenn man also auch bei der „elektrischen" Synthese von NH_3 die Entladung nötig hat, um die Gasmoleküle in Atome zu spalten, so muß man andererseits alles anwenden, um die Temperatur niedrig zu halten. Jedoch, der Ertrag nimmt bei größeren Stromdichten stark zu; man muß also mit engen,

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London. A. **92**. 438. 1916.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **21**. 267. 1915.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**. 860. 1912 und in den folgenden Jahren.

[4]) Hier möge auch auf die Untersuchungen von E. Briner (Journ. de chim. phys. **12**. 109. 526. 1914; **13**. 18. 1915), Briner und Durand (ibid. **7**. 1. 1909), Briner und Kahn (ibid. **12**. 534. 1914) hingewiesen werden.

mit Wasser gekühlten Röhren arbeiten. Weiterhin würde man die Ausbeute vielleicht steigern können durch Hinzufügung eines Katalysators — z. B. durch Spuren von Sauerstoff oder Methan —, der die Bildung der aktiven Stickstoffmodifikation befördert [vgl. R. J. Strutt[1])[2])]. Im übrigen kann man sagen, daß die Aussichten für eine technisch verwertbare Ammoniaksynthese auf diesem Wege nicht sehr günstig sind, da man bei niedrigen Gasdrucken mit engen Röhren arbeiten muß.

Während wir bis jetzt in der Hauptsache die Bildung des Ammoniaks und die Entstehung eines Ammoniakspektrums aus den Elementen betrachtet haben, ist es interessant, den spektralen Teil der Betrachtungen in diesem Paragraphen dadurch zu bestätigen, daß wir mit Hilfe unserer Apparate das Spektrum des strömenden Ammoniaks spektrographisch aufnehmen. Dieses ist für NH_3, das aus CaO und NH_4Cl in der von Briner und Mettler (l. c.) beschriebenen Weise hergestellt war, geschehen. Der dabei durch die Quarzkapillarröhre geschickte Strom betrug 300 m A.

Während der Aufnahme fand unter dem Einfluß der elektrischen Entladung eine Zerlegung des Ammoniaks statt, so daß es nicht möglich ist, Werte für den Gasdruck anzugeben. Es sei nur mitgeteilt, daß dieser bei der in Fig. 13 (Tafel II) wiedergegebenen Aufnahme ungefähr 3 mm betrug. Man sieht hier wieder sehr deutlich die Bande bei $\lambda = 3360$ auftreten. Und es ist, was sich im übrigen leicht erklären läßt, hier (im Gegensatz zu Fig. 12) die Ammoniakbande deutlich stärker als ihr Nachbar: die Stickstoffbande bei $\lambda = 3371{,}2$.

Nach Beendigung dieser Versuche fand sich bei eingehenderem Suchen in der Literatur, daß schon im Jahre 1891 J. M. Eder[3]) Mitteilung macht von einem Ammoniaksauerstoff-Flammenspektrum; dort wird zum erstenmal einer neuen Bande bei $\lambda = 3359$ Erwähnung getan, der die größte photographische Wirkung im ganzen Spektrum zukommt. Er schreibt aber auch weiter im ultravioletten Teil des Spektrums auftretende Banden dem NH_3 zu; dieses sind jedoch NO-Banden, die im Flammenspektrum erst bei Zufügung von viel Sauerstoff deutlich auftreten. Wie schon bemerkt wurde, ist H. Kayser der Ansicht, daß keine der vor dem Jahre 1910 angestellten Untersuchungen hinreichende Gewißheit bezüglich des Ammoniakspektrums gewährt.

Zwar veröffentlichen J. M. Eder und E. Valenta[4]) im Jahre 1911 ihren Atlas, in dem sie aufs neue das Ammoniaksauerstoff-Flammenspektrum wiedergeben und erkennen (S. 10 des Textes), daß die Banden im äußersten Ultraviolett dem NO zugeschrieben werden müssen, aber nichtsdestoweniger sind die Verhältnisse hier so kompliziert, daß ein Spezialist wie H. Konen im Jahre 1913[5]) in seinem Buche noch schreibt: „Das Bandenspektrum des Ammoniaks NH_3 ist nicht genau genug be-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London. **91**. 303. 1915.

[2]) Außerdem kann man Absorptionsmittel in der Strombahn anbringen.

[3]) Denkschr. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, **60**. 5. 1893. Vgl. auch die vorläufige Angabe im Anzeiger d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien. 1891.

[4]) Atlas typischer Spektren. Wien. 1911.

[5]) Das Leuchten der Gase und Dämpfe. S. 122.

kannt, um seinen Bau feststellen zu können. Neben einer Gruppe anscheinend diffuser Banden sind Banden vorhanden, die entweder nach Rot oder nach Blau abschattiert sind, und Kanten besitzen. Es scheint, daß eine dieser Banden nach beiden Seiten abschattiert ist nach Art der Superposition zweier mit den Kanten aneinanderstoßenden Banden von entgegengesetzter Abschattierung. Ammoniakgas soll im Ultrarot in Absorption zahlreiche Banden mit scharfen Kanten zeigen. Auch hier läßt sich keine genauere Prüfung durchführen."

Auch in Band VI des Handbuches von H. Kayser (herausgegeben im Jahre 1912) wird in der Tabelle der Bandenspektren der Elemente und Verbindungen in keiner Weise einer Ammoniakbande bei $\lambda = 3359$ (vgl. S. 1052) Erwähnung getan, obwohl diese doch sehr kräftig ist.

Mit Rücksicht darauf glaube ich, daß die in diesem Paragraphen behandelte, methodische Untersuchung der Gruppe Stickstoffwasserstoff einen Beitrag darstellt zu unserer Kenntnis des Ammoniakspektrums; und dieses um so mehr als die früheren Aufnahmen dieses Spektrums mit Geißler-Röhren (im allgemeinen bei Entladungen durch reines NH_3 oder Gemische von N_2 und H_2, die frei sind von fremden Gasen) niemals ein hinreichendes, positives Resultat ergeben haben oder zur Angabe der Bande bei $\lambda = 3359$ geführt haben.

Zu einer sorgfältigen Ausmessung des „neuen" Ammoniakspektrums fehlt mir die Gelegenheit.

B. Stickstoffkohlenoxyd.

Hierüber nur eine einzige Bemerkung. Man findet hierbei vor allem das „Cyan"spektrum. Und zwar um so stärker — bei gegebener Zusammensetzung des Gemisches — je nachdem der Druck des Gasgemisches höher ist.

Daß ein Verbindungsspektrum hier zutage tritt, erscheint uns bei der von uns befolgten Arbeitsmethode, bei der den Gemischen stets die Spektrogramme der reinen Komponenten gegenübergestellt wurden, als unanfechtbar. Wir können dann auch nicht der Ansicht W. Grotians und C. Runges[1]), daß das Cyanspektrum dem reinen Stickstoff eigen sei, zustimmen. Wir haben den Eindruck, daß ihre Vorsorgsmaßregeln bezüglich der Reinheit des zu untersuchenden Gases nicht ganz ausreichend waren. Hinsichtlich der Einzelheiten betreffs der außergewöhnlichen Empfindlichkeit des Auftretens des Cyanspektrums muß ich im übrigen auf das letzte Kapitel meiner Dissertation verweisen. Ich will nur noch auf die chemische Feststellung der Cyanbildung bei elektrischen Entladungen durch Morren [schon im Jahre 1859[2])] und Berthelot[3]) aufmerksam machen.

---

[1]) Phys. Z. **15**. 545. 1914.

[2]) Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Ch. **1859**. 34.

[3]) Bull. de la soc. chim. de Paris **82**. 385. Vgl. weiter Dewar (Chem. news. **39**. 282. 1879), Gruskiewicz (Zeitschr. f. Elektrochem. **9**. 82—95), Fignier (Journ. Pharm. Chim. 6. **13**. 314), König und Elöd (Ber. d. D. chem. Ges. **47**. 516. 1914).

C. Stickstoffsauerstoff.

Auch hier tritt ein Verbindungsspektrum auf, und zwar: die sog. dritte positive Stickstoffgruppe.

D. Zusammenfassung des II. Teiles.

In jedem der drei Fälle, in denen eine Reaktion zwischen den Komponenten stattfinden kann, findet diese auch tatsächlich bei der elektrischen Entladung statt. Es ergibt sich, daß diese chemische Wirkung sich auch stets im Spektrum durch das Auftreten neuer Banden äußert. Da dieses für die Gruppe N_2-H_2 niemals mit einer Spektralröhre scharf festgestellt worden ist, wird hier auf diese Erscheinung näher eingegangen. Durch systematische Abänderung der verschiedenen Bedingungen wird experimentell nachgewiesen, daß die neue Bandengruppe dem Ammoniak zugeschrieben werden muß. Die Untersuchungen lehren uns auch Weiteres hinsichtlich des Mechanismus der Ammoniakbildung bei der elektrischen Entladung. Außerdem werden Verhältnisse angegeben, unter denen die bei der „elektrischen" Synthese des Ammoniaks hergestellten Quantitäten dieser Verbindung p. kWh viele Male größer sind, als früher jemals gefunden wurde.

Der spektrale Teil der Untersuchung dieser Gruppe wird durch Aufnahmen von Entladungen, die durch strömendes Ammoniakgas stattfanden, bestätigt.

Im übrigen kann man bei der Emission der Komponenten dieser Gemische ähnliche Gesetzmäßigkeiten finden, wie sie im I. Teil bemerkt worden sind.

§ 8. Der Zusammenhang mit den Theorien von J. Franck und G. Hertz und J. Stark.

Die vorhin beschriebene Untersuchung war schon ein Stück vorgeschritten, als eine Veröffentlichung von J. Franck und G. Hertz[1]) erschien, in der diese zum ersten Male eine in mancher Hinsicht einfache, klare und einleuchtende Theorie der relativen Intensität der Gasspektren bei der Glimmentladung in Gasgemischen aufstellten. Diese Theorie war eine der Früchte ihrer experimentellen Untersuchungen über die Gesetze des Zusammenstoßes zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen und die Werte der Ionisationsspannung verschiedener Gase[2]). Schon Sv. Arrhenius[3]) hatte im Jahre 1887 darauf hingewiesen, daß Lichtemission und Ionisation der Gase auf engste miteinander zusammenhingen. Und im Jahre 1904 sprach J. Stark[4]) die Vermutung aus, daß stets das Spektrum desjenigen Gases in überwiegendem Maße auftritt, dessen Ionisierungsspannung am kleinsten ist.

---

[1]) Verh. d. D. phys. Ges. **18**. 213. 1916.
[2]) Ebendort: **15**. 34. 373. 613. 929. 1913; **16**. 457. 1914.
[3]) Wied. Ann. **32**. 545. 1887.
[4]) Ann. d. Phys. 4. **14**. 506. 1904.

Während ich hier davon absehen wollte, spekulative Theorien darzustellen oder auf solche einzugehen, glaubte ich, daß dem Verständnis für die sich abspielenden Erscheinungen durch Hervorhebung der Arbeiten von Franck und Hertz vor allem gerade deshalb gedient werden könne, weil die Theorie dieser Gelehrten infolge ihrer vorhergehenden, wichtigen, experimentellen Arbeit nicht einen derartig spekulativen Charakter besitzt.

In ihren früheren Veröffentlichungen[1]) haben Franck und Hertz nachgewiesen, daß beim Zusammenstoß mit einem Gasmolekül ein Elektron, dessen Energie nicht groß genug ist, um das Molekül zu ionisieren, reflektiert wird, und zwar mit einem Energieverlust, dessen Größe von der Elektronenaffinität des Gases abhängt. Bei Edelgasen und Metalldämpfen ist dieser Energieverlust gleich Null. Bei anderen Gasen ist er um so größer, je nachdem die Elektronenaffinität des Gases größer ist. Sobald die Energie des Elektrons den Wert überschreitet, den die Ionisierungsspannung besitzt, tritt beim Zusammenstoß ein vollständiger Energieverlust ein.

In Gasen ohne Elektronenaffinität kann das Elektron die zur Ionisierung nötige Energie auf eine beliebig große Anzahl „freier Wege" vereinigen. Durch diese Reflexion ohne Energieverlust wird das besondere Verhalten der Edelgase und Metalldämpfe bei der elektrischen Entladung verständlich. Da die Elektronen die zur Ionisierung nötige Energie auf eine große Anzahl freier Wege versammeln können, erhält man in Edelgasen schon bei niedrigen Potentialdifferenzen und hohen Gasdrucken eine Glimmentladung. Findet aber in der Reihe der elastischen Zusammenstöße eine einzige nicht elastische statt, so wird die Ansammlung der Energie unmöglich gemacht. Dieses wird also vor allem bei denjenigen Gasen der Fall sein, deren Moleküle oder Atome gerne negative Elektronen binden, und diesem Umstand ist der große Einfluß geringer Spuren „elektronegativer" Gase, wie Sauerstoff und Chlor zuzuschreiben.

Wir sahen vorher bei reinem Argon, daß das Entladungspotential sehr niedrig war und wenig vom Druck abhing. Erscheinungen dieser Art sind bei Edelgasen experimentell zuerst von Soddy und Mackenzie[2]) wie auch von Collie und Ramsay[3]) untersucht worden. Sie fanden, daß schon bei atmosphärischem Druck eine Entladung durch eine mit Edelgasen gefüllte Röhre erfolgte, die man bei anderen Gasen erst bei einem Druck von 5—6 cm bemerkte. Franck und Hertz (l. c.) weisen darauf hin, daß die Stoßionisationstheorie von J. Townsend[4]) hier nicht ausreicht, und sie geben eine einleuchtende Erklärung auf Grundlagen, die wir oben kurz angegeben haben. Im übrigen sei in dieser Hinsicht auf ihre Abhandlung (vgl. Fußnote 1, vorige Seite) verwiesen.

---

[1]) Verh. d. D. phys. Ges. **15**. 34. 373. 613. 929. 1913; **16**. 457. 1914. **12**. 291 und 613. 1910.

[2]) Proc. Roy. Soc. London. **80**. 92. 1908.

[3]) Ebendort: **59**. 257. 1896.

[4]) The theory of ionisation of gases by collision. London 1910.

Hinsichtlich der Elektrizitätsleitung in Gasgemischen, deren beide Komponenten geringe oder gar keine Elektronenaffinität besitzen, sei nur folgendes bemerkt: Der eigentliche Träger der Entladung ist (in der Hauptsache) das Gas mit der kleinsten Ionisationsspannung. Denn die Ionisation findet ziemlich ausschließlich in diesem Gase statt, wenigstens wenn der Partialdruck desselben nicht zu klein ist.

Aber das Gas mit größerer Ionisationsspannung bewirkt durch die große Anzahl vollkommen elastischer Stöße, die es in die Elektronenbahn einschaltet, eine erhebliche Komplizierung dieser Bahn und dadurch eine scheinbare Erhöhung des Druckes des anderen Gases. Dadurch wird eine Entladung möglich, die sonst nicht erfolgen könnte, weil für die Ionisation zu wenig Gasmoleküle vorhanden sind. Die Form der Entladung kann und wird dann also übereinstimmen mit dem hohen Druck des Gases von hoher Ionisationsspannung. Aber die Leitung und Emission wird in der Hauptsache durch das andere Gas zustande kommen. Das Spektrum der Glimmlichtentladung in einem Gasgemisch gibt also nicht immer die Spektren der beiden Bestandteile mit Intensitäten wieder, die mit den Partialdrucken der Bestandteile übereinstimmen. Es wird im Gegenteil z. B. in Helium Quecksilberdampf wegen der niedrigen Ionisationsspannung einen überwiegenden Einfluß auf die Lichtemission ausüben. Dieses gilt auch von anderen Metalldämpfen, deren Ionisationsspannung klein ist.

Franck und Hertz konstatieren also die Tatsache, daß in einem Gasgemisch stets das Gas mit kleineren Ionisationsspannungen in überwiegendem Maße Licht emittiert, und sie haben zum tieferem Verständnis dieser Tatsache „nur" die folgende Hypothese zu machen: Das Spektrum eines Gases tritt nur dann auf, wenn Ionen des Gases vorhanden sind.

Wir wollen vorläufig die Hypothese von Franck und Hertz annehmen. Sodann weisen sie darauf hin, daß man sich dabei nicht an eine bestimmtere Vorstellung über das Wesen der Lichtemission zu binden braucht. Ihre Theorie wird nicht dadurch beeinflußt, ob man annimmt, daß die Lichtemission bei der Ionisation stattfindet oder bei der Wiedervereinigung der Ionen oder in dem dazwischen gelegenen Intervall.

Im allgemeinen muß bei Gasgemischen die Energieverteilung in der Lichtemission, abgesehen von den Werten der Ionisationsspannung und den Partialdrucken der Komponenten, in hohem Maße von der Größe der Feldstärke abhängen. Theoretisch kann man durch hinreichende Erhöhung der Feldstärke stets auch das Gas mit größerer Ionisationsspannung zum Leuchten bringen. Die Verteilung der Lichtemission wird also bei verschiedenen Entladungsformen nicht ganz gleich sein. Dieses kann für uns in einigen Fällen von Wichtigkeit sein. (Vgl. § 9.)

Bei den Untersuchungen über Lichtemission der Gase fällt die sogar bei den einfach zusammengesetzten Arten vorhandene Fähigkeit auf, mehrere Arten von Spektren zu emittieren. Dieses ist ein Gebiet, auf dem, weiter bauend auf den Arbeiten von H. A. Lorentz und P. Zee-

man, vor allem N. Bohr[1]) und, wenn auch in ganz anderer Weise, J. Stark[2]) sich in so fruchtbarer Weise betätigt haben. Wir wollen uns im folgenden auf Starks Arbeiten beschränken, um aus denselben dasjenige hervorzuheben, was mit der Intensitätsverteilung in Gasspektren und der Beeinflussung derselben durch Beimengungen in direktem Zusammenhang steht.

Indem Stark die Gasspektren den an die materiellen Teilchen (Atome usw.) gebundenen Elektronen zuschreibt, nimmt er an, daß in der positiven Lichtsäule die Strahlung durch den Stoß des negativen Elektrons erzeugt wird, und er leitet daraus ab, daß für geringe optische Dicke die Emission annähernd proportional sein muß der Stromstärke, während die spektrale Intensitätsverteilung bei bestimmter optischer Dicke unabhängig ist von der Stromstärke, falls die Änderung des Potentialgradienten mit der Stromstärke vernachlässigt werden könne. Zwar müssen wir bemerken, daß Argon hierbei eine auffallende Ausnahme macht, wahrscheinlich ist aber bei diesem Gase doch etwas Besonderes im Spiel.

Wird der Potentialgradient sehr groß, so daß also die kinetische Energie der Elektronen (negative Ionen) einen beträchtlichen Wert erreicht, dann verschiebt sich das Intensitätsmaximum des Spektrums nach dem Ultraviolett.

Es scheint mir, daß man hierin auch eine Erklärung sehen kann für die Verschiebung des Energiemaximums in Gasspektren nach dem Ultraviolett bei Verminderung des Druckes. Dabei wird ja die freie Wegelänge der negativen Teilchen vergrößert werden, so daß sie eine größere kinetische Energie erreicht haben können, bevor sie mit anderen Teilchen zusammenstoßen, als dies bei höheren Gasdrucken der Fall sein kann.

Dank dieser großen kinetischen Energie können bei den stattfindenden Zusammenstößen auch stärkere Veränderungen in den materiellen Teilchen eintreten, so daß auch die ganze Art der Spektren sich verändern kann, wodurch sich auch der Einfluß der verschiedenen Entladungsformen auf die Entstehung der Gasspektren erklären läßt.

Zu Beginn dieses Paragraphen wurde darauf hingewiesen, daß Stark schon im Jahre 1904 die Vermutung aussprach, daß in Gasgemischen stets das Spektrum desjenigen Gases in überwiegendem Maße auftritt, dessen Ionisierungsspannung am kleinsten ist. Er wies auch darauf hin, daß in verschiedenen Gasgemischen Spuren von Stickstoff sich vor allem im ultravioletten Teile des Spektrums äußern würden.

Der Leser wird erkennen, daß viele der im vorhergehenden Teil dieser Abhandlung beschriebenen Erscheinungen übereinstimmen mit den von Stark formulierten Folgerungen und Voraussagen, die uns auch als Leitfaden dienen können im Gebiete der im folgenden Paragraphen zu be-

[1]) Phil. Mag. **26.** 1. 476. 857. 1913; **27.** 506. 1914; **30.** 394. 1915.
[2]) Ann. d. Phys. (4) **14.** 506. 1904; Phys. Ztschr. **7.** 355. 1906; **9.** 85. 1908; Jahrb. f. Radioakt. u. Elektron. **4.** 231. 1907; **8.** 231. 1911; Ann. d. Phys. (4) **49.** 180. 1916; Verh. d. D. phys. Ges. **18.** 42. 1916.

handelnden Erscheinungen. Im übrigen müssen wir auf Starks zahlreiche Veröffentlichungen hinweisen. Ich kann mich hier um so mehr auf das Gesagte beschränken, als Stark vor kurzem einen besonderen „Bericht“ veröffentlicht hat über die Bedeutung der Ionisierung für die Spektralanalyse [1]).

Der Unterschied der Ionisationsspannungen verschiedener Gase hat noch eine interessante Erscheinung zur Folge, die vor kurzem von F. Skaupy [2]) konstatiert wurde. Bei einem Gemisch von Edelgasen z. B. ergibt sich, daß beim Hindurchgang des Gleichstroms das Gas mit der geringen Ionisationsspannung nach der Kathode geht, während bei dieser somit auftretenden Scheidung das Gas mit hoher Ionisationsspannung sich nach der Anode bewegt. Skaupy gibt hierfür die folgende Erklärung: Das Gas mit der niedrigeren Ionisationsspannung wird an irgendeiner Stelle der Röhre offenbar zum großen Teil in Ionen gespalten, so daß das Verhältnis der Anzahl positiver Ionen des ersteren zu der des zweiten Gases größer sein wird, als der Zusammensetzung des Gases an der betreffenden Stelle entspricht. Dadurch werden mehr positive Ionen des ersteren Gases nach der Kathode gehen als der Zusammensetzung des Gasgemisches an dieser Stelle entspricht. Es findet also eine Scheidung statt, bis eine gewisse Konzentrationsdifferenz aufgetreten ist. Man kann auf diese Weise z. B. bei einem Neon-Argongemisch an der Kathode ein reines Argonspektrum erhalten, an der Anode ein reines Neonspektrum und dazwischen ein Spektrum des Gemisches.

Was meine Beobachtungen an Gemischen betrifft, so erfolgten diese von Anfang an mit strömenden Gasen; die Gemische traten dabei stets auf der Anodenseite in die Entladungsbahn, so daß man hier höchstens mit der Möglichkeit einer nur sehr geringfügigen Abscheidung zu rechnen braucht.

Mit Rücksicht auf die in § 9 zu besprechenden Erscheinungen wollen wir uns nicht nur auf die oben angegebenen Bemerkungen über die Ionisation und ihre direkten Folgen in Gasgemischen beschränken, sondern im folgenden auch der Ionenbeweglichkeit in Gasen einige Aufmerksamkeit schenken, auf die nach den Versuchen von J. Franck [3]) die elektronegativen Gase wieder solch einen großen Einfluß ausüben. Während im reinen Argon die Beweglichkeit der negativen Ionen besonders groß ist, wird dieselbe bei Hinzufügung von 1 % O_2 auf $^1/_{150}$ des ursprünglichen Betrages herabgesetzt. Dieses kann man dadurch erklären, daß im Argon die bei der Ionisation gebildeten Elektronen sogar bei atmosphärischem Druck ohne Bindung an neutralen Stoff, wenigstens eine Zeitlang, existieren können. Hinzufügungen wie Chlor

---

[1]) Jahrb. f. Radioakt. u. Elektron. **14.** 1917.

[2]) Verh. d. D. phys. Ges. **18.** 231. 1916.

[3]) Verh. d. D. phys. Ges. **12.** 291 und 613. 1910.

und Sauerstoff „fangen“ aber dank ihrem elektronegativem Charakter die Elektronen äußerst schnell unter Bildung negativer Ionen.

Auch im reinen Stickstoff ist die Beweglichkeit der negativ geladenen Teilchen groß; dieses wird mit Rücksicht auf das oben Gesagte auch für Gemische von Ar und N_2 gelten. (Vgl. J. Franck l. c. S. 618.)

Diese Eigenschaften sind für die Untersuchung der Gase auf Verunreinigungen mit Hilfe der Teslaentladungen (vgl. § 1 und § 9) nicht ohne Bedeutung. Wenn man die mit reinem Stickstoff bzw. Gemischen von Stickstoff und Argon gefüllten Lampen der Einwirkung eines Teslafeldes aussetzt, tritt eine starke hellbläuliche Phosphoreszenz der Glaswand auf. Sind aber Verunreinigungen wie O_2, H_2O und ähnliche vorhanden, so nimmt die Phosphoreszenz stark ab. Dieses ist ein sehr empfindliches Kriterium für Verunreinigungen; die Erklärung muß wohl im Zusammenhang mit dem oben Stehenden gesucht werden.

Wir haben oben versucht, der Theorie von Franck und Hertz Recht widerfahren zu lassen, in der sicherlich ein brauchbarer Kern steckt und die uns inmitten der vielfachen Erscheinungen, die bei der Lichtemission von Gasgemischen bei elektrischen Entladungen auftreten, zur Richtschnur dienen kann. Es erscheint aber nützlich, darauf hinzuweisen, daß Franck und Hertz die Ableitung ihrer Theorie auf eine Basis gegründet haben, die man eigentlich doch wohl nur als für mehr oder weniger „idealisierte Fälle“ gültig betrachten darf. So einfach sind die in Gasgemischen bei elektrischen Entladungen stattfindenden Erscheinungen nicht. Es kann nicht nur vorkommen, daß Lichtemission, wie J. Stark[1]) und andere es wahrscheinlich gemacht haben, stattfindet, ohne daß Ionen vorhanden sind, sondern umgekehrt hat man Fälle, in denen die Lichtemission wahrscheinlich nicht durch einfache Elektronenstöße erregt wird, sondern eine Folge einer komplexen Veränderung der Gasatome ist, die durch eine große Zahl von Elektronen gleichzeitig beeinflußt wird. [Vgl. O. W. Richardson und C. B. Bazzoni[2]).]

Weiterhin macht J. Stark[3]) darauf aufmerksam, daß man die Ionisierungsspannung nicht gleich setzen darf der Ionenenergie des abgerissenen Elektrons. Der Energieverlust des stoßenden Elektrons ist nicht gleich dem mit der Ionisierungsspannung übereinstimmenden Energiequantum, jedoch kleiner. Schon deshalb muß die Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons nach vollzogener Trennung von einem Elektron des stoßenden Moleküls größer als Null sein, weil sonst das Elektron direkt an das positive Restmolekül gebunden werden würde, so daß dieses nicht als frei bewegliches Ion auftreten könnte. Daraus ergibt sich dann wieder eine Kritik der „Vorausberechnung“ der „Einzellinien“-Spektren, die für die Zukunft der Lumineszenzstrahlung von so großer Bedeutung

[1]) Ann. d. Phys. (4) **14.** 506. 1904.
[2]) Phil. Mag. (6) **32.** 439. 1916.
[3]) Jahrb. f. Rad. u. Elektron. **13.** 395. 1916.

sind. Wir wollen aber von einer näheren Besprechung derselben hier absehen[1]).

Jedoch auch aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit lassen sich einige Schwierigkeiten anführen. Nach Franck und Hertz ist es nicht zu erwarten, daß Edelgase negative Elektronen binden werden. Es müssen, mit anderen Worten, bei der Entladung die negativen Ionen Elektronen sein, also praktisch keine Masse besitzen. Dieses ist aber nicht der Fall. Beim Argon tritt in sehr hohem Grade der auf S. 18ff. behandelte Druckeffekt auf. Und dieses weist notwendig darauf hin (S. 18), daß die negativ geladenen Teilchen, wenigstens teilweise, sehr wohl mit Masse beladen sind.

Freilich auch in anderer Hinsicht harmoniert das Verhalten des Argons nicht völlig mit der genannten Theorie. Wir fanden ja auf S. 29, daß die Emission des Argons durch geringe Mengen von Metalldämpfen wie Quecksilber praktisch nicht verringert wird. Von einzelnen Seiten ist aber hervorgehoben worden, daß der Wert der Ionisationsspannung für Quecksilber doppelt so hoch sein sollte, als früher angenommen ward. Wenn dieses sich bewährt, so würde das Verhalten von Argon-Quecksilber-Gemischen sehr gut mit Francks und Hertz' Theorie in Einklang sein können, und dürfte das von uns gefundene, spektrale Betragen der Hg-Ar-Gemische als eine Bestätigung davon aufgefaßt werden, daß wirklich die Ionisationsspannung des Quecksilbers gleich 10 Volt (und nicht 5 Volt) ist.

Übrigens habe ich mich in dieser Abhandlung an die Theorie von Franck und Hertz gehalten, weil sie bis jetzt am besten einigen Zusammenhang zwischen den verschiedensten Erscheinungen herstellt. Vielleicht wird sie auch die hier angedeuteten Schwierigkeiten, wenigstens teilweise, beseitigen können, wenn sie mehr die Natur der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekülen beachtet; denn sehr einfach ist der Begriff „Stoß" hier wohl nicht.

§ 9. Das Aufsuchen von Verunreinigungen in Gasen bei atmosphärischem Druck mit Hilfe von Teslaentladungen.

Bezüglich der Einzelheiten muß hier wieder auf meine Dissertation (S. 152—169) verwiesen werden; es können hier nur einige Resultate angegeben werden. Anfangs wurde eine vorläufige, visuelle Untersuchung der bei Teslaentladungen sich abspielenden Erscheinungen (vgl. auch § 1) angestellt. Es ergibt sich, daß Verunreinigungen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxyd noch in Quantitäten von 1 : 30000 nachgewiesen werden können. Insbesondere ist die Abnahme der bläulichen Phosphoreszenz der Glaswand (S. 42), die vor allem in reinem Gas bei Teslaentladungen auftritt, ein sehr empfindliches Mittel, um

[1]) Siehe auch die prinzipielle Kritik der zur Bestimmung der Ionisationsspannung angestellten Experimente von H. J. van der Bijl (Phys. Rev. (2) **9**. 173. 1917); man vgl. ferner J. C. Mc. Lennan, Proc. Roy. Soc. **92**. 305. 1916.



uns auf die Anwesenheit von Verunreinigungen aufmerksam zu machen[1]. Weniger bequem ist es, zu untersuchen was für Verunreinigungen vorhanden sind. Zum Teil aber kann hier die Anwendung von Farbenfiltern uns etwas weiter helfen.

Das Festlegen der Erscheinungen in Spektrogrammen ist, wie sich herausstellt, für den Nachweis kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen im Gase „zu empfindlich", da durch die Entladung — es sei denn, daß man besondere Vorsorgemaßregeln getroffen hat — von der Glaswand der Glühlampenballons Spuren von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen in das Gas gebracht werden, die vorher darin nicht vorhanden waren und sich nun durch das Auftreten der Cyanbanden verraten. Auch gegen die Identifizierung anderer Verunreinigungen auf spektrographischem Wege, erheben sich, wie sich ergibt, verschiedene Schwierigkeiten, auf die an entsprechender Stelle näher eingegangen wird, so daß in vielen Fällen andere physikalische sowie chemische Methoden zur Aufsuchung bestimmter Verunreinigungen den Vorzug verdienen vor den spektralen.

Bei einer anderen Entladungsmethode (nach Lilienfeld[2]) treten völlig andere Erscheinungen auf (vgl. auch S. 39); so ist es bekanntlich möglich dabei Argon in Luft aufzufinden. Vor allem aber tritt in sehr hohemGrade eine Spaltung der Gasmoleküle auf, die sonst sehr stabil sind. Aber auch bei den Teslaentladungen findet dieses, wenn auch in geringerem Maße, statt[3].

Zum Schluß möchte ich mir gestatten, Herrn Direktor Dr. ing. G. L. F. Philips, der mir diese Arbeit ermöglichte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen. Außerdem sei es mir erlaubt, ein Wort wärmsten Dankes den Herren Prof. Dr. W. Reinders und Prof. Dr. L. H. Siertsema zu sagen für den wertvollen Rat, dessen ich mich von ihrer Seite erfreuen durfte.

Es ist die Absicht des Verfassers, einige Punkte dieser Untersuchung später eingehender auszuarbeiten.

---

[1]) Außerdem ändert sich bei Anwesenheit von Verunreinigungen Farbe und Charakter der Entladungserscheinungen. Bei Anwendung von Teslaentladungen bei Glühlampen ist die Veränderung der Form der von den Stromzufuhrdrähten und dem Glühkörper ausgehenden Entladungsstrahlen sehr charakteristisch.

[2]) Ann. d. Phys. (4) **16**. 931. 1905.

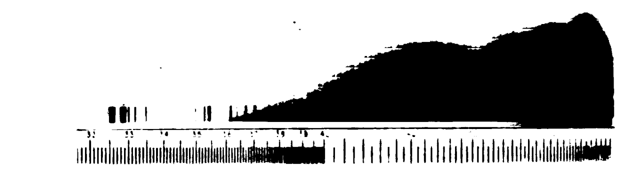
[3]) Als ein interessantes, wenn auch ein wenig außerhalb des engeren Kreises dieser Untersuchungen liegendes Beispiel habe ich die Zerlegung von auf Wolframelektroden angebrachten Chlornatrium untersucht, wobei das Chlorspektrum sehr deutlich auftrat. Während einerseits aus dem Experiment sich Schlüsse ziehen ließen hinsichtlich der Art des dabei violett gewordenen Chlornatriums, fiel es andererseits auf, daß hiermit eine Methode vorliegt, mittels derer man in bequemer Weise Spektra von Gasen (in diesem Beispiel Chlor) wahrnehmen kann, mit deren Beobachtung (bzw. Photographieren) sonst Schwierigkeiten verbunden wären.

Eindhoven (Holland), Laboratorien der Philips Glühlampenfabriken A.-G.

(Eingegangen 30. Dezember 1917.)

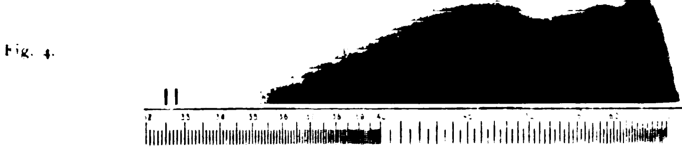
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Fig. 3.



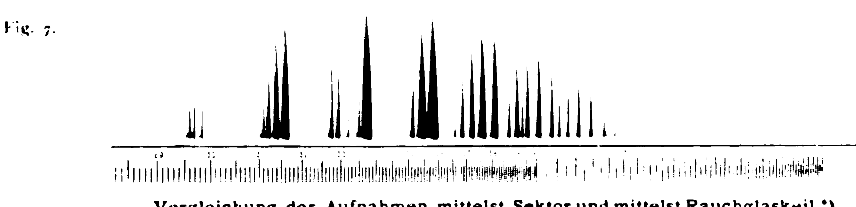
Spektrum des glühenden Kohlenstoffs (Belichtungszeit 3'), aufgenommen mit Hilfe des drehbaren Sektors u.s.w. auf Wratten & Wainrights panchromatischer Platte. (Kupfer-Vergleichs-Spektrum.)

Fig. 4.



Spektrum des glühenden Wolframs (Belichtungleit 1,5'), aufgenommen mittelst des drehbaren Sektors u.s.w. (Kupfer-Vergleichs-Spektrum).

Fig. 7.



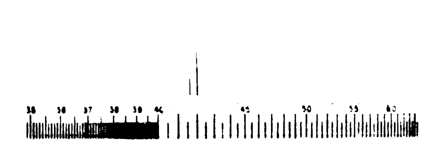
Vergleichung der Aufnahmen mittelst Sektor und mittelst Rauchglaskeil.*)

Fig. 8.



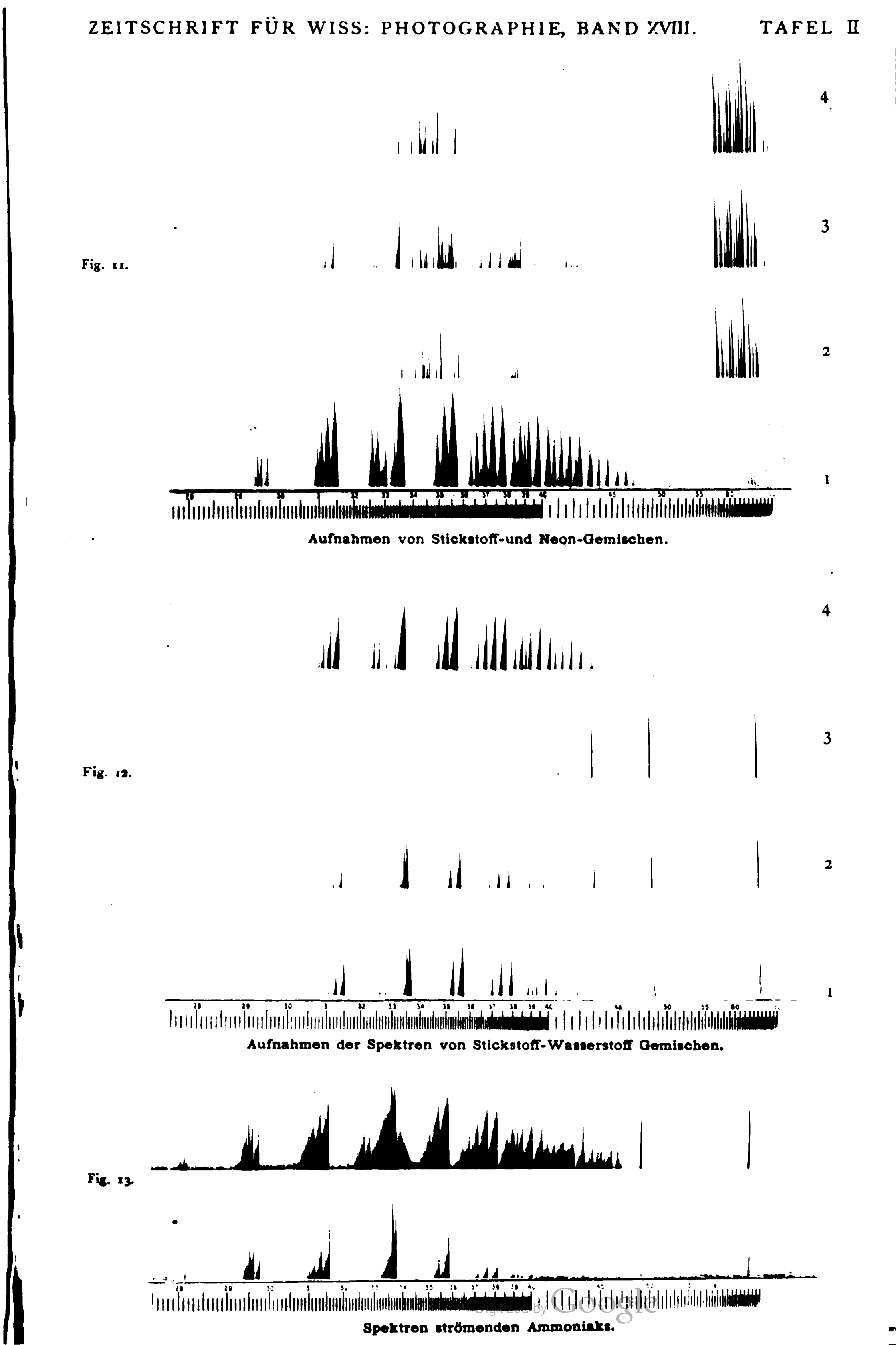
Teil des Stickstoff-Spektrums bei still stehendem Sektor.

Fig. 9.



Einfluss der zugeführten Energie auf die Licht-Emissionen des Argons.

*) In Fig. 7. zeigen sich im sichtbaren Teil des Rauchglaskeilspektrogramms (obere Aufnahme) einzelne Banden, welche in Sektor-Aufnahme fehlen. Bei letzterer war aber die Belichtungszeit viel kürzer.



Aufnahmen von Stickstoff-und Neon-Gemischen.

Aufnahmen der Spektren von Stickstoff-Wasserstoff Gemischen.

Spektren strömenden Ammoniaks.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVIII. Band. 1918. Heft 3 bis 6.

Messungen im kurzwelligen Teil des Corbogenspektrums nach internationalen Normalen.

Von

Philipp Klein.

Einleitung.

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Spektroskopie von der Spektralanalyse, die lange Zeit hindurch als ihre wichtigste Aufgabe betrachtet worden war, mit vielem Erfolg einem neuen, aussichtsreichen Arbeitsfelde zugewandt: dem Studium des gesetzmäßigen Baues der Spektren und der Veränderungen, welche sie bei Variation der äußeren Erzeugungsbedingungen, vor allem unter der Einwirkung eines starken magnetischen Kraftfeldes (Zeemaneffekt) erleiden. Auf diesem Wege sucht man einen Einblick zu gewinnen in den molekularen Bau der Elemente, in die komplizierten, intramolekularen Bewegungsvorgänge und die Größe der treibenden Kräfte.

Natürlich ist zu solcher Forschung in erster Linie die genaue Kenntnis der einzelnen Spektren notwendig, d. h. es muß die Lage jeder Linie und die ihr entsprechende Wellenlänge bestimmt werden. Dies kann auf zweifache Weise geschehen, entweder durch absolute Messung, die ohne Zuhilfenahme bereits bekannter Wellenlängen die neu zu bestimmende unmittelbar in Millimetern ausdrückt, oder durch relative Bestimmung, die auf bekannte Spektrallinien, die sog. Normalen, zurückgreift und die absolute Messung wenigstens einer Wellenlänge voraussetzt.

Für die Ausmessung linienreicher Spektra ist die relative Bestimmung die allein brauchbare Methode, da es bei der großen Zahl der Linien unmöglich ist, jede derselben absolut zu messen. Das Ergebnis hängt bei dieser Methode natürlich vornehmlich von der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Normalwellenlängen ab.

Als Normalen wurden bis zum Jahre 1910 allen spektroskopischen Messungen die Wellenlängen zugrunde gelegt, welche Rowland mit Hilfe seiner vorzüglichen Konkavgitter nach der Koinzidenzmethode

für ungefähr 1000 Linien des Sonnen- und Bogenspektrums ermittelt hatte. Er war dabei ausgegangen von der D-Linie, deren Wert er aus mehreren unabhängigen Bestimmungen zu $D = 5896{,}156$ berechnete.

Spätere interferometrische Untersuchungen durch Michelson, Perot, Benoît und Fabry haben jedoch ergeben, daß dieser Wert falsch war und sich neben großen, unregelmäßigen Ungenauigkeiten ein systematischer Fehler durch Rowlands Messungen hinzieht, der mit zunehmender Wellenlänge wächst und 0,02 A.-E. und mehr erreicht.

Da nun die einzelnen Forscher sich aus der Rowlandschen Liste die Normallinien beliebig auswählten, so erklären sich die großen Unterschiede zwischen mehreren Messungen des gleichen Spektrums.

So hinderte denn das Rowlandsche Normalensystem die volle Auswertung der Vorzüge unserer modernen, spektroskopischen Meßinstrumente und die Erreichung größerer Genauigkeit. Daher wurden auf Beschluß der International Union for cooperation in solar research von Fabry und Buisson, Pfund und Eversheim durch Interferenzmessungen relativ zur roten Kadmiumlinie $\lambda = 6438{,}4696$ scharfe Eisenlinien im Abstande von ungefähr 50 A.-E. neu bestimmt und die Mittelwerte aus diesen Messungsreihen von einem Kongreß der International Union im Jahre 1910 als „Internationale Normalen II. Ordnung“ (I. A.) allen spektroskopischen Messungen vorgeschrieben. Dieses Normalensystem, welches sich zunächst nur über das Gebiet $\lambda = 6845$—4282 erstreckte, wurde durch spätere Messungen von Fabry und Buisson, Eversheim und Burns auch auf den kurzwelligen Spektralbezirk ausgedehnt. In neuester Zeit ist man damit beschäftigt, einen anderen Beschluß der International Union zu verwirklichen und durch Interpolation an die sekundären Normalen neue Linien als tertiäre Normalen anzuschließen, wodurch die Ausmessung der Spektra sehr erleichtert werden wird. Zur Reduktion des Rowlandschen Systems auf das internationale haben Kayser sowie Exner und Haschek Korrekturkurven angegeben, die jedoch höchstens die Hundertstel einer A.-E. umzurechnen gestatten, an vielen Stellen sogar wegen der Unsicherheit der Korrektur hierbei versagen, wie Kayser selbst angibt.

Nach Festsetzung des verbesserten Normalensystems war demnach das nächste Ziel der Spektroskopie die Neumessung sämtlicher nach Rowlands Normalen gemessenen Spektra.

Diese Aufgabe für den kurzwelligen Teil des Cerbogenspektrums zu erledigen ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung, die ich auf die gütige Anregung von Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser hin im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt habe.

Frühere Untersuchungen.

Die älteren Messungen des Cerspektrums sind in Kaysers Handbuch der Spektroskopie zur Genüge besprochen, so daß ich sie hier nicht zu erörtern brauche und mich auf die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten beschränken kann.

Eine sehr vollständige Messung hat im Jahre 1908 Bakowski im Bereiche $\lambda = 2576—5003$ mit den vorzüglichen Hilfsmitteln des Bonner Instituts ausgeführt. Er hat die zur Interpolation benutzten Rowlandschen Normalen in seiner Arbeit angegeben, „um bei späteren Verbesserungen der verwandten Normalen auch seine Messungen korrigieren zu können".

Schon in der Einleitung habe ich auf die Unsicherheit solcher Umrechnungen hingewiesen. Selbst in diesem Falle, wo die der Ausmessung zugrunde gelegten Normalen bekannt sind, glaube ich von einer Reduktion auf das internationale System aus folgenden Gründen Abstand nehmen zu können. Die Bakowskischen Werte enthalten neben dem periodischen Fehler auch die bedeutenden, unregelmäßigen Schwankungen des Rowlandschen Normalensystems, welche durch eine Korrekturkurve nur unvollständig eliminiert werden können. Dazu kommt, daß Bakowski die Normalen teils den Bogenlinien Kaysers entnommen hat, teils den unter ganz anderen physikalischen Bedingungen erzeugten Fraunhoferschen Linien des Rowlandschen Sonnenatlasses. Fernerhin ist nirgends erwähnt, unter welchen äußeren Bedingungen (Stromstärke, Bogenlänge usw.) Bakowski das Cerspektrum und die von ihm als tertiäre Normalen benutzten Eisenlinien photographiert hat; wie sehr aber die Wellenlängen einzelner Linien dadurch beeinflußt werden können, zeigen für das Eisenspektrum die neueren Untersuchungen von Lang.

1911 veröffentlichten Exner und Haschek Messungen im Cerbogenspektrum für den Bereich $\lambda = 2651—6774$, ebenfalls nach Rowlandschen Normalen. Die von ihnen benutzte Methode ist in Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. I näher beschrieben.

Aus dem langwelligen Teil des Cerbogenspektrums liegen zwei

neuere Untersuchungen vor: eine Messung von Eder und Valenta (von $\lambda = 4861—7253$), deren Genauigkeit nur 0,02—0,05 A.-E. beträgt, ferner eine Arbeit von Laufenberg, der ungefähr denselben Spektralbereich ($\lambda = 4966—6775$) nach internationalen Normalen neu gemessen hat.

Endlich muß noch eine Arbeit von E. Paulson erwähnt werden, welche sich mit den Gesetzmäßigkeiten der Linienspektra befaßt und für eine Reihe von Spektren Linienpaare mit konstanter Schwingungsdifferenz angibt. Auch unter den stärksten Linien des Cerspektrums glaubt Paulson neun solcher Paare gefunden zu haben. Für den kurzwelligen Spektralteil standen ihm zu diesen Untersuchungen zwei Messungsreihen zur Verfügung, diejenigen von Exner und Haschek sowie die Messungen von Bakowski, die wegen der Überlegenheit der angewandten Meßmethode und der dadurch erreichten größeren Genauigkeit für den vorliegenden Zweck die geeignetsten sein mußten. Trotzdem nun Paulson in seiner Einleitung hervorhebt, daß er dort, wo Messungen auf $^1/_{1000}$ A.-E. vorlagen, diese benutzt hätte, hat er sich keineswegs auf die Bakowskischen Werte allein beschränkt, sondern die Wellenlängen teils diesen, teils den Tabellen von Exner und Haschek entnommen und ohne weiteres zu „Paaren" kombiniert, ein Verfahren, welches von Ludwig und Krebs zur Genüge kritisiert worden ist.

Ich habe nun auf Grund meiner Messungen nach internationalen Normalen die Paulsonschen Schwingungsdifferenzen einer Nachprüfung unterzogen und die Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt; die von mir gemessenen Wellenlängen wurden dabei nach einer von Kayser angegebenen Korrektur auf das Vakuum reduziert.

Wie man aus dieser Tabelle sieht, weisen die „konstanten Differenzen" sehr erhebliche Unterschiede auf, die nicht auf Messungsfehler zurückgeführt werden können. Denn meine Messungen haben sicher eine Genauigkeit von 0,005 A.-E., woraus sich für die Schwingungszahlen bei $\lambda = 3900$: 0,035, bei $\lambda = 4600$: 0,025 als Fehlergrenze ergibt. Mithin können die Schwingungszahlendifferenzen zweier Paare im ungünstigsten Falle Unterschiede von $4 \times 0,035$ bzw. $4 \times 0,025$ A.-E. aufweisen. Daraus folgt, daß nur für das 1. und 4., sowie für das 6., 7. und 8. Paar eine konstante Differenz angenommen werden kann. Doch ist damit noch nicht bewiesen, daß diese Linienpaare von den Schwingungen ein und desselben

Tabelle 1.

Beobachter	Paulsen λ	Paulsen i	Paulsen $\frac{10^8}{\lambda}$	Paulsen Konstante Differenz	Klein λ	Klein i	Klein λ_0	Klein $\frac{10^0}{\lambda_0}$	Klein Konstante Differenz
Bakowski	4562,55	8	21917,57	78,55	4562,359	10	4563,614	21912,46	78,61
,, ...	78,96	5*	839,02		4578,784	5	4580,044	21833,85	
,, ...	4471,38	5	22364,46	78,14	4471,240	10	4472,471	22359.00	78,07
. . . .	87,06	5	286,32		4486,909	9	4488,144	22280,93	
,, ...	4152,17	9	24083,71	78,49	4151,975	8	4153,123	24078,27	78,80
,, ...	65,76	10	005,22		4165,606	9	4166,758	23999,47	
,, ...	4150,11	10	24095,74	78,52	4149,939	10 R	4151,087	24090,08	78,62
,, ...	63,68	6*	017,22		4163,527	4	4164,678	24011,46	
Exner u. Haschek	4367,15	4*	22898,23	1131,27	4367,001	4	4368,204	22892,70	1130,83
Bakowski	4594,12	4	21766,96		4593,930	8	4595,193	21761,87	
Exner u. Haschek	4306,89	4	23218,61	1131,42	4306,725	8	4307,913	23213,10	1131,22
Bakowski	4527,51	5	22087,19		4527,354	9	4528,600	22081,88	
,, ...	4246,07	8	23551,19	1131,37	**	—	—	—	—
,, ...	4460,34	8	22419,82		—	—	—	—	—
,, ...	4186,76	10	23884,82	1131,43	4186,598	10	4187,755	23879,14	1131,15
Exner u. Haschek	4394,95	4*	22753,39		4394,782	3	4395,993	22747,99	
Bakowski	3952,75	8	25298,84	1131,34	3952,568	9 R	3953,665	25292,99	1131,33
,, ...	4137,79	9	24167,50		4137,644	9	4138,789	24161,66	

* Die mit * versehenen Intensitäten sind den Tabellen **Bakowskis**, die übrigen den Bogen- oder Funkenlinien **Exner** und **Haschecks** entnommen.

** Ich habe dieses Paar nicht nachgeprüft, weil die Linie $\lambda = 4246{,}07$ von mir als Doppellinie gemessen worden ist (s. Tabelle 4).

Atoms erzeugt werden; denn wenn in einem so linienreichen Spektrum, wie dasjenige des Cer, zwei bzw. drei Paare die gleiche Schwingungszahlendifferenz zeigen, so kann man diese, solange nicht durch andere Methoden (Erzeugung des Spektrums unter Druck oder im magnetischen Kraftfelde) die Zusammengehörigkeit jener Linien sichergestellt ist, ebenso gut dem Zufall wie einer Gesetzmäßigkeit zuschreiben.

Eigene Untersuchungen.

Zu meinen Versuchen benutzte ich als Spektralapparat das große Rowlandsche Konkavgitter des Bonner physikalischen Instituts, welches bei einem Krümmungsradius von ungefähr 6,5 m 20000 Furchen pro inch (1 inch = 2,54 cm) hat. Die Aufstellung dieses Gitters hat Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie ausführlich beschrieben. Die Justierung geschah nach der in Bonn seit Jahren üblichen Methode, die in früheren Arbeiten häufig erörtert worden ist und deshalb hier nicht mehr wiederholt zu werden braucht. Das Licht lieferte eine Bogenlampe, die mit einem Strom von 5—6 Ampere bei einer Spannung von 150 Volt gespeist wurde, und in welche je nach Bedarf zwei Kohle-, Kupfer- oder Eisenstäbe eingespannt werden konnten. Die Bogenlänge betrug im allgemeinen 6—8 mm, nur im ultravioletten Teil des Spektrums wurde wegen des dort fehlenden Astigmatismus der Abstand der beiden Pole auf 1 cm erweitert. Die Lampe war in einem Kasten eingeschlossen, so daß das Licht nur durch eine runde Öffnung der Vorderwand austreten konnte; es wurde dann durch eine Linse, deren Entfernung von Lampe und Spalt gleich der doppelten Brennweite war, gesammelt und auf den Spalt geworfen. Die entstehenden Dämpfe saugte ein Ventilator ab.

Als Cerpräparat benutzte ich ein Cernitrat, welches von der Firma Merk in Darmstadt hergestellt war. Das Verfahren Laufenbergs, zur Erzeugung des Cerlichtes von Zeit zu Zeit das Cersalz auf die untere, positive Kohle aufzustreuen, fand ich wegen der damit verbundenen häufigen Unterbrechung des Stromes unpraktisch. Ich bohrte vielmehr die positive Kohle 2—3 cm tief an, beschickte die 4 mm breite Bohrung mit Cernitrat und füllte, nachdem dieses durch Schließen des Stromes und die dabei auftretende Erwärmung der Kohlestäbe zum Schmelzen gebracht worden war, neues Salz nach. Mit den so präparierten Elektroden erhielt ich ein ziemlich ruhig brennendes Cerlicht. Bei langen Belichtungszeiten war ein

mehrmaliges Nachfüllen des Cernitrats während der Aufnahme notwendig.

In Gegenden, wo die Cyan- und Kohlebanden störend auftreten, wurden Kupferstäbe als Elektroden benutzt. Da bei tiefer Bohrung das Kupfer leicht über der Öffnung zusammenschmilzt und dadurch das Verdampfen des Cernitrats verhindert, habe ich die untere Kupferelektrode nur mit einer flachen, kraterartigen Aushöhlung versehen, in die ich von Zeit zu Zeit das Cersalz einfüllte.

Die Belichtungszeiten für den Cerbogen lagen zwischen 4 Minuten und $2^1/_2$ Stunden. Zu den Aufnahmen verwandte ich Schleußners Gelatine-Emulsionsplatten von 50 cm Länge und 5,5 cm Breite, die sich durch große Empfindlichkeit und feines Korn auszeichneten. Den größten Teil des Spektrums photographierte ich in zweiter Ordnung, nur unterhalb 2500 benutzte ich die erste Ordnung. Zur Absorption der überlagernden, störenden Ordnungen wurde eine Glaslinse und oberhalb 3100 eine dünne Schicht von Kaliumbichromat, dessen Konzentration sich nach der Art der zu absorbierenden Strahlen richtete, in den Gang des Lichtes gestellt.

Einen Teil meiner Aufnahmen habe ich so hergestellt, daß ich zunächst die untere Hälfte der Platte mit einem Schieber abblendete, die obere dann längere Zeit dem Eisenbogenlicht aussetzte; dann wurde, nachdem die Blende entfernt war, nochmals kurz das Eisenspektrum, darauf das Cerspektrum auf die ganze Platte geworfen. So hob sich jede Eisenlinie von den Cerlinien dadurch ab, daß sie zur Hälfte stark, zur Hälfte schwach belichtet war. Dieses Verfahren leidet aber unter dem Übelstande, daß geringe Erschütterungen des Gitters, der Kassette oder der Platte, ferner Temperaturschwankungen im Gitterraume und vielleicht auch die Verschiedenheit der Bedingungen, unter denen der Eisen-, bzw. der Cer-Kohlebogen brennt, Verschiebungen der beiden Spektra gegeneinander hervorrufen können.

Die Gefahr von Erschütterungen ist durch die massive Betonfundamentierung, auf welcher im Bonner Institut die Apparate justiert sind, sehr gering. Wohl könnte man an eine Erschütterung der Kassette oder der Platte bei der Herausnahme des Schiebers denken. Um auch dieser vorzubeugen, wurde, wie oben erwähnt, das Eisenspektrum nachträglich nochmals photographiert und nur die dadurch erzeugten dünnen Fortsätze der Eisenlinien zur Messung benutzt.

Den Einfluß der Temperatur auf eine Rowlandsche Gitter-

aufstellung hat Grebe theoretisch untersucht. Er findet erstens eine mit der Wellenlänge variable Verschiebung, die für 1^0 Temperaturänderung bei $\lambda = 6000$ A.-E. im Maximalwert 0,0006 mm für den Abstand zweier Normalen in der ersten Ordnung beträgt und daher bedeutungslos ist, zweitens eine über die ganze Platte gehende gleichmäßige Verschiebung aller Linien, welche, wenn man den Ausdehnungskoeffizienten des Gittergestells gleich dem des Eisens setzt, bei 1^0 Temperaturerhöhung 0,078 mm im Höchstwert erreichen kann und somit als einziger störender Einfluß von Temperaturschwankungen bis zu 1^0 bestehen bleibt. Deshalb ist das Nacheinanderphotographieren beider Spektra, besonders wenn es sich um lange Expositionszeiten handelt, nicht empfehlenswert. Ich habe daher bei vielen Aufnahmen das Cer- und Eisenspektrum gleichzeitig photographiert, indem ich dem Cernitrat geringe Mengen von Eisenpulver beimischte. Mit Hilfe der auf diese Weise hergestellten Aufnahmen ließen sich, da jede Platte die nächste um die Hälfte überdeckte, von den übrigen leicht diejenigen auswählen, auf welchen sich die beiden Spektra nicht gegeneinander verschoben hatten. Nur solche Platten wurden zur Ausmessung benutzt. — Was nun den Einfluß der Lichtquelle betrifft, so hat Burns, gestützt auf einen Vergleich der von ihm im Eisenbogen als Verunreinigung gemessenen Ni-, Ba- und Mn-Linien mit Messungen anderer Beobachter, die Vermutung ausgesprochen, daß sich vielleicht die Wellenlänge mit der Lichtquelle ändere; die größten Unterschiede fand er im langwelligen Gebiete. Ich habe jedoch auch den von mir gemessenen kurzwelligen Spektralbereich daraufhin nachgeprüft und an einigen Stellen das Cernitrat sowohl im Kohle-, wie auch im Kupferbogen verdampft, fand aber in den untersuchten Intervallen die Annahme Burns nicht bestätigt. Sicherlich kann bei sonst gleichbleibenden Bedingungen die Art der Lichtquelle für eine systematische, über die ganze Platte gehende Verschiebung nicht als Ursache angesehen werden. Ich habe die diesbezüglichen Messungen in Tabelle 2 zusammengestellt.

Das gleiche Resultat hatten die Untersuchungen, die Schawel kürzlich in dieser Richtung am hiesigen Institut unternommen hat. Weiterhin spricht gegen einen solchen Einfluß des Bogenlichtes die gute Übereinstimmung, welche die in den verschiedenen Bogenspektren als Verunreinigung gemessenen Linien untereinander aufweisen (vgl. Tabelle 5—8).

Tabelle 2.

Cer auf Kohle	Cer auf Kupfer		Cer auf Kohle	Cer auf Kupfer	
Eisenpulver beigemischt		*i*	Eisen nachbelichtet		*i*
3180,819	80,819	2	4432,721	32,722	2
81,586	81,586	1	32,914	32,917	2
82,194	82,195	2	37,616	37,613	4
83,524	83,524	6	40,885	40,884	4
84,207	84,208	4	53,160	53,160	2
84,618	84,618	3	63,410	63,411	6
86,123	86,125	5	64,175	64,176	4
87,666	87,665	3	67,538	67,536	5
3202,900	02,898	2	71,242	71,238	10
04,354	04,352	1	71,640	71,639	2
04,918	04,917	2			
10,951	10,951	5			
18,377	18,377	5			
18,947	18,944	6			
21,173	21,172	7			
24,848	24,848	1			
27,115	27,118	5			
28,033	28,034	1			
29,126	29,126	3			
35,669	35,670	2			

Messungen und Tabellen.

Die Bestimmung der Wellenlängen erfolgte durch Interpolation zwischen den Normalen des internationalen Systems; an einigen Stellen war jedoch die Definition der Normalen durch unmittelbar daneben liegende Cerlinien so unsicher, daß ich mich genötigt sah, andere Eisenlinien zu den Messungen zu benutzen. So habe ich an Stelle der Normalen 4352,741 und 4375,935, welche durch die Überlagerung einer von Cer oder einer Verunreinigung stammenden Linie um 0,02 bzw. 0,01 A.-E. nach Violett verschoben erschienen, folgende Eisenlinien als tertiäre Normalen benutzt:

Tabelle 3.

Eigene Messung	Goos	Burns	St. John u. Ware
4337,052	052	052	052
58,506	510	507	
69,776	778	777	776
90,957	956	957	

Zur Ausmessung der Platten bediente ich mich einer von der Firma Wolz, Bonn, nach Kaysers Angaben konstruierten Teilmaschine, deren genaue Beschreibung sich in Kaysers Handbuch

der Spektroskopie, Bd. I, findet. Die Fehler der Schraube wurden durch eine Korrekturkurve eliminiert. Das Fadenkreuz des Mikroskops habe ich stets auf das Intensitätsmaximum der Linien eingestellt, welches der Schärfe der Cerlinien entsprechend meist mit der Mitte zusammenfiel, bei einzelnen Linien jedoch deutlich nach kurzen oder langen Wellenlängen hin verschoben war.

Jede Linie wurde auf mindestens zwei Platten, eine große Zahl auch auf drei und mehr Platten gemessen. Der Unterschied der einzelnen Messungen betrug durchweg weniger als 0,005 A.-E.; nur in einzelnen Fällen wurden 0,006 und 0,007 A.-E. als Fehlergrenze zugelassen, dann jedoch die betreffende Linie wiederholt auf verschiedenen Platten neu bestimmt. Somit haben die Wellenlängen als Mittelwerte dieser Messungsreihen eine Genauigkeit von 0,003 A.-E.

Die Resultate meiner Untersuchungen sind in der Tabelle 4 den Werten, welche Bakowski und Exner und Haschek nach dem alten Normalensystem gemessen haben, gegenübergestellt.

Außer vielen Linien von geringer Intensität habe ich auch manche starke Linie der Bakowskischen Tabelle auf meinen Platten nicht gefunden. Meistens fehlen diese Linien auch in den Messungen von Exner und Haschek, so daß man sie Verunreinigungen zuschreiben darf.

In einigen Fällen konnte ich das Element, welchem sie angehörten, feststellen; ich habe dies in der Tabelle durch das entsprechende chemische Symbol angedeutet.

Ungefähr 25 Linien habe ich als Doppellinien gemessen. Die Differenz ihrer Wellenlängen ist meist kleiner als 0,12 A.-E. Für die beiden Linien 3132,591 und 3132,638, welche sogar in der ersten Ordnung noch durch einen hellen Zwischenraum scharf getrennt waren und infolgedessen genau gemessen werden konnten, beträgt sie nur 0,047 A.-E., bei dem Paar 3130,876 und 3130,915 nur 0,039 A.-E., womit das theoretische Trennungsvermögen des Gitters nahezu erreicht ist. Denn nach Rayleigh ist die auflösende Kraft eines Gitters:

$$r = \frac{\lambda}{d\lambda} = m \cdot n,$$

wenn n die Anzahl der Gitterfurchen, m die Ordnung des benutzten Spektrums und $d\lambda$ die Wellenlängendifferenz ist, bei welcher eben noch eine Trennung stattfindet. Hieraus ergibt sich:

$$d\lambda = \frac{\lambda}{m \cdot n}.$$

Für $n = 110000$, $m = 1$ und $\lambda = 3133$ wird:

$$d\lambda = 0{,}028.$$

Es können demnach theoretisch von einem Gitter mit 110000 Furchen bei $\lambda = 3133$ in der ersten Ordnung noch Linien getrennt werden, deren Wellenlängendifferenz 0,028 A.-E. beträgt; dabei wird vorausgesetzt, daß der Spalt eine unendlich dünne Linie sei. Das praktisch erreichbare Maximum der Trennungsmöglichkeit wird noch von vielen anderen Faktoren beeinflußt und hängt vor allem von der Breite der Linien ab. Nach Kaysers Ansicht erreicht man mit den größten Rowlandschen Gittern höchstens 0,04 A.-E., was mit den von mir gemachten Beobachtungen sehr gut übereinstimmt. Die oben genannten Wellenlängendifferenzen können daher als Zeichen für die Vorzüglichkeit des Bonner Instruments und die Schärfe der damit hergestellten Aufnahmen betrachtet werden.

Einen Teil der von mir gemessenen Doppellinien haben auch Bakowski und Exner und Haschek als solche bezeichnet, ohne jedoch die beiden zusammengehörigen Komponenten getrennt anzugeben. Einige Linien aber habe ich als Doppellinien charakterisiert, welche die Tabellen der früheren Beobachter als einfache enthalten und umgekehrt. Gegen die Annahme, daß es sich hierbei vielleicht um die Umkehrung von einfachen Linien handle, spricht das verschiedenartige Aussehen der beiden Komponenten. Ich möchte vielmehr in vielen Fällen die „Verdoppelung" darauf zurückführen, daß die Linie einer Verunreinigung dicht neben einer Cerlinie liegt und dadurch eine Doppellinie von Cer vorgetäuscht wird. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen eines solchen Falles ist bei dem großen Linienreichtum, den alle zur Gruppe der seltenen Erden gehörigen Elemente aufweisen, und bei der engen chemischen Verwandtschaft dieser Stoffe besonders groß.

So scheinen z. B. in den von mir gemessenen Doppellinienpaaren:

3132,591; 3132,638

und 3190,339; 3190,385

nach einem Vergleich mit den entsprechenden Bakowskischen Werten die Linien 3132,638 und 3190,385 nicht dem Cerspektrum, sondern einer Verunreinigung anzugehören.

Ein zweites Beispiel bieten folgende Linien. Bakowski führt in seiner Tabelle die Linie 4058,406 als Doppellinie. An ihrer Stelle habe ich die einfache Cerlinie 4058,253 gemessen. Dicht neben

ihr liegt die Eisenlinie 4058,230 (nach Burns), die vielleicht von Bakowski als zweite Komponente angesehen worden ist. Um eine scharfe Sonderung der Spektra durchzuführen, ist es deshalb notwendig, daß nach Möglichkeit die zu einer Doppellinie gehörigen Komponenten einzeln gemessen werden.

Die von mir gemessenen Verunreinigungen habe ich, soweit sich ihr Ursprung feststellen ließ, in den Tabellen 5–8 den Messungen früherer Beobachter gegenübergestellt.

Die Intensität der Linien ist schätzungsweise nach einer Skala von 1—10 angegeben, wobei mit 1 die Intensität der schwächsten Linie bezeichnet wurde. Außerdem sind zur Charakterisierung der Linien in den Tabellen folgende Abkürzungen benutzt worden:

u = unscharf,
v = verbreitert,
va = nach violett abschattiert,
ra = nach rot abschattiert,
R = umgekehrt,
d = Doppellinie.

Tabelle 4.

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
—	—	2518,509 2	—	2696,137 2	2695,981 3
—	—	69,899 2	—	—	96,080 4
—	—	75,951 2	—	2706,998 2	2706,886 2
—	2576,191 3	Mn ?	—	—	08,138 1
—	—	2609,509 3	—	—	09,413 1
—	—	09,907 2	—	—	11,023 1
—	—	13,899 4	—	15,368 1	—
—	2615,494 5	—	—	—	19,984 2
—	35,261 2	35,154 4	—	—	23,225 1
—	—	47,106 2	—	—	32,831 2
—	—	49,331 2	—	—	36,327 4
2651,13 1	51,115 3	51,013 4	—	—	41,969 1
—	—	52,010 2	—	49,439 2	—
52,57 1	—	—	—	50,265 3	—
—	53,845 4	—	—	50,616 3	—
60,47 1	—	—	—	60,183 2	—
—	66,551 2	66,492 3	—	61,535 2	61,415 3
—	72,070 2	—	—	62,348 2	62,217 3
—	72,776 2	—	—	62,997 2	62,899 2
—	—	73,074 2	—	—	67,009 2
—	88,109 1	87,999 1	—	—	68,347 1
—	—	93,460 1	—	—	71,155 1

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
—	—	2775,165 1	—	2861,743 2	2861,623 3
—	2780,108 2	80,005 2	—	62,917 3	62,787 3
—	—	81,039 1	—	65,549 1	65,382 1
—	—	81,439 1	—	65,652 1	65,523 1
—	—	81,896 1	—	66,944 2	66,815 2
—	82,089 2	81,994 2	—	68,369 2	68,239 1
—	84,379 3	84,275 3	—	—	68,962 1 u
—	85,448 2	85,351 2	—	70,763 1	70,630 1 u
—	88,232 3	—	—	71,203 2	71,078 2
—	—	90,533 2	—	71,755 1	71,573 1 } d
—	91,537 3	91,418 4	—	—	71,632 1 } d
—	94,916 1	—	2874,26 1	74,283 4	74,135 3
—	95,613 5	95,540 6 Mg	—	80,753 2	80,649 3
—	98,370 4	Mn ?	—	81,266 2	81,136 2
—	2801,190 4	2801,080 1 Mn	—	81,705 5	Si ?
—	02,115 2	Pb ?	—	82,742 3	82,609 3
—	02,803 5	02,708 5 Mg	—	85,431 2	85,297 2
—	11,979 1	11,867 2	—	86,592 2	—
—	13,031 1	12,903 2	—	88,845 2	88,702 2
—	14,915 3	14,802 3	—	90,333 2	90,179 2
—	15,070 3	14,956 3	—	91,495 5	—
—	17,611 3	17,498 3	—	92,267 2	92,148 2
—	—	18,386 2	—	92,776 1	—
—	24,155 2	24,032 2	—	93,458 2	—
—	24,380 1	—	—	94,216 2	94,033 2 } d
—	25,026 2	24,888 2	—	—	94,092 2 } d
2831,05 1	—	30,897 4	—	94,369 2	94,216 3
—	33,179 4	Pb ?	—	94,965 2	—
—	33,405 3	33,304 4	—	95,788 1	—
—	35,753 2	35,605 3	—	96,871 3	96,735 4
—	38,054 1	38,004 1	—	97,655 1	—
—	39,481 2	39,364 3	—	98,492 2	98,341 2
—	41,634 1	41,494 2	—	99,105 1	—
—	41,840 2	41,719 2	—	2902,799 2	—
—	42,642 2	42,518 2	—	04,580 1	—
—	42,991 1	42,853 2	—	06,578 3	—
—	44,860 1	—	2908,55 1	08,528 3	2908,419 3
—	45,595 1	45,458 3	—	08,941 1	—
—	47,626 2	—	—	10,482 4	—
—	49,155 2	49,035 3	—	12,293 1	—
—	51,263 2	—	—	13,009 2	12,905 2
—	51,916 1	—	—	13,646 1	13,532 1
—	51,219 5	52,1287 R Mg	—	14,444 1	—
—	—	54,492 3	—	15,695 2	15,561 2
54,76 1	54,803 3	54,669 3	—	16,798 2	16,681 3
54,99 1	55,011 3	54,886 2	—	18,768 3 d	18,662 3
—	—	55,323 2	—	19,161 3	—
—	55,561 2	55,448 2	—	19,980 2	19,865 1
—	55,823 2	55,720 1	—	20,601 1	—
—	56,540 1	—	—	21,524 1	—
—	57,070 1	—	—	22,197 1	22,080 1
—	58,147 3	58,014 3	—	22,472 2	22,369 3
—	59,635 1	59,522 2	—	22,690 2	22,583 2
—	59,936 2	—	—	23,559 2	—
—	61,481 2	61,354 3 u	—	24,136 2	—

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
—	2924,758 2	—	—	2983,687 5	Fe?
—	25,295 2	2925,186 3	—	—	2983,923 2
—	26,036 1	25,643 1	—	84,366 5	—
—	29,166 1	—	—	84,663 2	84,557 2
—	30,893 1	—	—	85,969 4	85,825 3
—	32,395 1	32,281 2	—	—	85,906 2
—	33,173 2	—	—	86,789 2	86,669 2
—	34,462 2	34,349 2	—	—	87,359 1
—	36,288 1	36,184 1	—	87,747 1	—
—	37,013 2	Fe?	—	89,415 2	89,278 1
—	39,443 2	Mn?	—	89,688 2	89,577 2
—	39,642 2	39,542 2	2991,01 1	90,983 5	90,872 4
—	40,909 2	40,787 3	—	91,812 2	91,712 2
—	41,474 2	Fe?	—	92,011 2	91,901 2
—	43,783 1	43,680 1	—	92,341 2	92,229 2
—	44,058 2	43,990 2	—	92,490 1	92,367 1 u
—	44,480 2	44,354 1	—	92,717 1	—
—	46,192 2	46,057 2	—	94,551 6	Fe?
—	46,474 1	46,381 2	—	95,386 1	—
—	47,777 4	Fe?	95,77 1	96,597* 6	95,644 4
—	48,518 3	Fe?	—	97,068 4	—
—	49,326 3	Fe?	—	97,595 2	97,472 1
—	50,403 2	50,311 3	—	98,162 1	—
—	51,407 2	51,300 3	—	98,896 3	98,770 3
—	55,725 3	55,603 3	—	99,190 2	99,067 2
2956,06 1	56,052 3	55,942 4	—	—	99,203 3
—	56,819 2	56,705 2	—	3000,195 4	3000,065 2
—	57,483 2	Fe?	—	01,063 5	Fe?
—	59,232 2	59,106 3	3002,25 1	02,258 4	02,136 3
—	60,569 2	60,436 2	—	02,573 5	Ni?
—	63,452 2	—	02,87 1	02,869 5	02,748 4
—	64,641 3	—	03,66 1	03,697 5	03,561 3
64,93 1	64,899 3	64,802 3	—	05,409 2	Fe?
—	65,089 3	65,138 2	—	07,437 1	—
—	65,959 1	—	—	08,242 5	—
—	66,985 5	Fe?	08,89 2	08,892 6	08,788 4
—	67,226 2	67,104 3	—	09,811 1	—
—	68,480 1	—	—	10,261 1	—
—	68,875 2	—	—	10,606 1	10,456 1
—	70,216 2	—	—	11,995 3	11,877 2
—	70,437 2	70,313 3	—	12,139 3 Ni 5	Ni
—	70,663 4	—	—	13,295 2	13,172 1
72,82 1	72,710 3	72,583 3	—	—	14,103 1
—	73,233 3	—	—	14,385 2	14,257 2
—	73,376 4	Fe?	—	15,461 2	—
—	73,584 3	73,433 2	17,67 2 (Cr)	17,305 6	17,196 4
—	—	74,484 3	—	19,119 2	—
74,70 1	74,700 5	74,607 3	—	20,766 5 d	—
—	—	75,940 4	—	21,194 5	20,880 3
77,03 1	77,013 5	76,904 4	21,68 (Cr?)	21,847 3	—
77,57 1	77,587 4	77,461 4	—	22,400 2	22,463 1
—	—	77,771 1	—	22,914 3	22,782 2
—	80,525 3	80,411 3	—	23,605 3	23,485 3
—	81,572 3	81,447 5	—	24,049 2 d	23,881 5
—	82,026 3	81,906 3			

* Druckfehler?

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
—	3024,687 2	3024,571 2	—	3060,568 1	—
—	25,257 1	25,124 1	—	61,327 1	3061,215 1
—	25,539 1	—	—	62,740 1	—
—	25,973 4	—	3063,12 3	63,110 6	63,011 6
—	26,754 3	26,619 3	—	64,130 3	64,021 2
—	27,741 3	27,621 2	—	64,748 1	—
—	28,393 1	—	—	65,177 1	—
—	29,080 3	28,959 3	—	65,520 1	65,385 1
—	30,432 4	30,310 4	—	65,908 1	65,773 2
—	—	30,623 1	—	66,491 3	66,383 2 v
—	31,214 4	—	—	67,388 3	Fe?
—	32,462 2	32,335 2	—	68,029 2	—
—	32,854 3	32,728 3	68,78 1	68,797 4	68,677 3
—	33,207 3	33,058 2 } d	69,78 1	69,771 4	69,644 3
—	—	33,123 2 } d	—	70,876 2	—
—	34,229 1	—	71,25 1	71,236 4	71,110 4
—	35,127 1	35,012 1	71,74 1	71,740 4	71,615 4
—	35,997 1	35,862 3 v	—	72,504 2	72,389 1
—	36,357 1	Fe?	—	72,676 2	—
—	37,165 2	37,052 2	73,03	73,013 4	72,888 4
—	37,521 5	Fe?	—	73,457 3	73,339 2
3037,85 1	37,847 5	—	—	74,118 2	73,990 2
—	38,061 4	Ni?	—	74,434 2	74,323 2
—	38,386 1	—	—	75,865 2	Fe?
—	39,660 3	39,514 3	—	76,373 2	76,134 1
—	40,373 1	40,258 1	77,47 1	77,458 3	77,329 3
—	41,755 2	41,615 3	—	77,745 4	77,640 3
—	41,879 2	—	—	79,016 2	78,905 2
—	43,244 1	—	Druckf. b. Bak.?	79,571 1	79,252 2
—	44,527 3	44,400 2	79,75 1	79,761 4	79,639 4
—	45,490 4	—	80,05 1	80,051 4	79,902 1 } d
—	—	45,674 2	—	—	79,950 2 } d
—	46,263 1	46,125 1	—	80,741 3	80,629 3
—	46,841 4	46,712 3	—	81,583 5	—
—	47,723 6	Fe?	—	82,418 5 d	82,300 3
—	48,608 2	—	—	83,168 1	83,066 1 v
—	50,433 2	50,298 2	83,79 1	83,769 6	83,670 5
—	50,715 2	50,585 3	—	84,149 2	83,956 1
—	50,955 5	Ni?	84,57 1	84,565 6	84,468 5
—	51,282 1	51,160 2	—	85,559 2	—
52,08 1	52,090 5	51,977 5	—	85,867 2	—
—	52,803 1	—	—	86,982 2	—
—	53,112 1	—	—	87,286 2	87,171 3 v
—	53,375 1	—	—	87,509 2	87,404 1 v
—	53,772 1	—	—	88,433 1	—
—	54,453 3	Ni?	90,51 1	90,480 5	90,369 5
55,35 2	55,358 6	55,241 3	—	90,645 4	90,512 4
—	56,454 1	—	—	90,826 2	90,695 2
56,87	56,881 6	56,778 5	—	91,005 2	90,879 2
—	57,748 3	Fe?	91,41 1	91,413 3	91,292 3
—	57,793 3	Ni?	—	91,815 2	91,703 2
—	58,218 1	58,105 1	—	92,031 2	91,911 1 v
—	58,668 2	—	—	92,817 6	Al?
—	59,204 5	Fe?	—	93,212 3	93,241 1
—	59,863 2	59,735 2	—	93,439 2	93,336 3

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
—		3093,734	1	3093,611	1	—		3129,147	2	3129,04	1 u
—		94,046	1	—		—		29,439	3	29,305	4
—		95,123	2	95,099	2	—		30,075	2	—	
—		95,697	3	95,579	3	—		—		30,195	2
—		95,990	3 d	95,853	1 u	3130,45	1	30,465	4 d	30,337	5
3091,64	1	95,616	5	96,501	4	30,99	2	30,999	6	30,876	4 } d
97,05	1	96,999	3	96,880	3 R	—		—		30,917	4 } d
—		97,184	3	97,073	2	—		31,375	4	—	
—		99,309	2	—		—		32,166	1	32,043	1
—		3101,681	5	Ni?		32,73	1	32,705	5	32,591	2 } d
—		01,996	3	3101,784	2	—		—		32,638	2 } d
—		02,420	3	02,350	2	33,46	1	33,445	5	33,322	4
—		02,682	4	02,559	4	—		33,996	2	—	
3103,50	2	03,467	6	03,367	6	—		34,229	5	Ni?	
—		04,114	5	04,001	3	—		35,288	5	35,178	4
—		05,342	2	05,259	2	—		35,508	2	—	
—		06,918	1	—		—		35,685	2	35,568	2
07,58	1	07,575	6	07,464	4	—		35,962	1	—	
09,07	1	09,063	4	08,962	3	—		36,356	1	—	
—		09,486	2	09,379	2 u	36,84	1	36,830	5	36,719	5
—		09,883	1	—		—		36,997	2	—	
10,40	1	10,386	6	10,279	5	37,73	1	37,724	5	37,601	4
—		10,818	3	—		—		38,413	4	38,2963	v
11,32	1	11,291	6	11,162	4 } d	—		39,356	1	39,243	2
—		—		11,224	4 } d	—		40,790	3	40,678	2 u
—		11,927	2	11,831	1	—		41,258	3	—	
Druckf. b. Bak.?		12,149	3	12,212	1	42,40	1	42,416	5	42,308	3
—		12,883	1	12,751	1 u	—		42,644	2	42,545	2
—		13,054	1	12,970	1 u	44,71	1	44,708	6	44,596	5
—		13,684	1	—		45,39	2	45,386	6	45,283	6
—		14,170	3	14,052	1 u	—		46,286	3	46,166	3
—		15,234	1	—		46,52	2	46,519	6	46,412	6
—		17,069	2	—		—		—		46,778	1
—		17,919	1	17,770	1	—		47,958	3	47,834	3
—		18,532	4	—		48,59	1	48,579	5	48,457	4
—		18,938	1	—		—		48,778	4	48,643	4
—		19,655	2	19,575	2	—		49,367	2	49,248	2
—		21,233	1	—		49,52	1	49,546	3	49,419	4
—		21,979	1	—		—		50,056	3	49,937	2
—		22,769	3	22,611	2	—		50,680	1	—	
—		23,103	2	—		51,27	1	51,234	5	51,126	3
—		23,463	2	23,344	2	—		52,384	1	52,252	1
—		23,671	4	23,552	4	—		53,607	1	—	
—		24,072	2	23,943	2	54,62	1	54,633	5	54,506	5
—		24,213	3	24,097	2	55,89	2	55,869	6	55,702	4
—		24,966	1	24,859	1 u	—		—		55,792	5
—		25,412	2	—		—		56,665	2	—	
—		25,856	1	25,762	1	—		56,896	2	56,775	1
—		26,332	1	—		—		58,564	2	58,433	1
—		27,230	2	27,100	1 u	—		58,953	2	58,814	2 u
27,62	1	27,637	6	27,529	5	—		59,473	1	—	
—		27,854	3	27,744	2	—		60,478	3	—	
—		28,111	2	27,993	2	—		61,171	3	61,028	2
—		28,532	1	—		—		62,984	2	—	
—		28,862	2	—		—		63,132	1	62,998	2

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
—		3163,476	3	3163,343	2	3201,25	1	3201,218	3	3201,103	3
3164,30	2	64,275	6	64,151	6	—		01,518	2	01,420	2
66,40	1	66,376	6	66,249	5	01,85	3	01,793	6	01,712	7
66,74	1	66,730	5	66,604	4	—		02,368	1	02,237	2
—		67,366	4	67,225	3	—		02,476	2	02,349	2
67,41	1	67,472	4	67,319	3	03,05	1	03,005	3	02,899	2
—		68,040	3	67,912	3	—		03,497	6	03,307	2
—		68,769	2	68,613	1	—		04,258	1	04,157	1 u
69,32	2	69,282	6	69,181	6	—		04,445	1	04,353	1
—		70,163	3	70,064	2	—		05,029	2	04,918	2
71,76	2	71,746	6	71,618	6 R	—		05,494	2	—	
72,46	1	72,440	4	72,299	4	06,07	1	06,059	5	05,960	3
—		72,967	3	—		06,60	1	06,608	3	06,510	2
—		73,173	3	—		07,03	1	07,013	3	06,912	2
—		73,744	3	73,626	2	—		07,400	1	07,288	1
—		73,903	1	—		07,74	1	07,725	3	07,624	3
—		74,198	3	74,074	2	—		10,188	2	10,091	2
—		75,097	2	—		11,08	1	11,056	5	10,951	5
—		75,913	1	75,712	1	—		11,433	2	11,333	3
76,93	1	77,001	5	76,794	4	—		11,724	1	11,606	1
77,26	1	77,341	4	77,132	3	—		12,126	3	Fe?	
—		78,320	1	78,107	1	12,63	1	12,570	2	12,481	3
—		78,600	3	78,482	3	12,71	1	—		12,592	2
78,89	1	78,860	4	78,752	4	—		13,165	3	13,059	1
—		79,519	6	79,336	1 v	—		14,352	2	14,255	2
81,00	1	80,930	4	80,819	2	—		15,192	2	15,088	4
—		81,704	2	81,586	1	—		15,699	1	—	
—		82,040	3	81,943	1 u	—		16,021	1	—	
—		82,307	2	82,195	2	—		16,329	1	—	
—		82 767	1	82,658	1	16,81	1	16,758	6	16,721	3
—		83,216	1	83,096	1	—		17,228	2	17,130	2
83,65	2	83,606	6	83,524	6	—		17,627	2	17,524	1
—		84,090	3	—		18,50	2	18,474	5	18,377	5
84,35	1	84,320	4	84,208	4	19,06	3	19,025	6	18,945	6
—		84,742	2	84,618	3	—		20,504	2	20,400	2
—		—		84,716	2	—		20,832	2	20,551	1
—		—		84,894	2	21,04	1	20,979	3	20,873	3
86,24	2	86,230	6	86,124	5	21,33	3	21,257	6	21,172	7
87,79	1	87,773	3	87,665	3	22,55	1	22,509	4	22,407	3
—		87,962	2	87,858	2	—		—		22,613	1
88,92	2	88,892	6	88,785	6	—		—		22,781	1
—		89,255	1	89,263	1	23,53	1	23,430	4	23,366	3
89,75	1	89,746	5	89,635	4	24,06	1	24,016	4	23,913	3
90,50	2	90,455	6	90,339	3 } d	—		24,953	1	24,848	1
—		—		90,385	2 } d	—		25,132	1	—	
—		90,950	1	—		25,83	1	25,770	5	25,680	5
—		91,312	2	91,189	3	26,17	1	26,146	3	26,038	2
—		93,433	4	93,327	2	27,25	3	27,203	6	27,116	5
—		94,217	4	94,102	3	—		28,122	2	28,034	1
94 95	3	94,923	6	94,821	7	29,25	1	29,229	4	29,126	3
—		95,691	6	95,542	3	29,49	2	29,462	5	29,362	4
96,06	1	96,043	3	95,932	4	—		29,696	2	29,585	2
99,41	1	99,381	5	99,276	4	—		30,169	3	30,073	2
—		00,356	6	00,111	2	—		30,364	2	30,282	3
—		00,603	2	00,622	2	—		30,694	5	—	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3231,39	2	3231,328	6	3231,240	7	3265,60	1	3265,563	3	3265,427	3
—		32,120	2	31,982	1	—		65,698	2	65,565	3
32,43	1	32,401	3	32,291	2	—		65,966	2	65,823	3
—		33,033	2	Ni?		—		66,780	2	—	
33,56	1	33,545	4	33,442	3	—		67,280	2	—	
—		33,887	2	33,77	1 u	—		67,367	2	67,234	2
34,31	3	34,272	6	34,160	7	—		69,266	2	69,124	2
35,04	2	34,998	5	34,89	5 u	—		69,555	2	—	
35,80	1	35,786	5	35,669	2	70,28	1	70,280	3	70,120	3
36,87	3	36,840	6	36,738	6	—		70,830	2	70,688	3
—		38,098	2	—		71,29	1	71,301	4	71,150	4
—		40,368	1	—		71,67	1	71,685	4	71,548	5 v
—		40,556	1	—		72,13	1	72,086	3	71,966	3
—		41,343	2	41,215	2	72,39	3	72,391	6	72,252	7
—		41,649	2	—		72,85	1	72,875	2	72,725	2
42,28	1	—		42,129	2	—		73,655	2	73,515	1
—		42,666	6	—		—		74,076	6	73,96	Cu
43,50	3	43,487	6	43,370	6	75,00	2	74,992	6	74,863	6
—		45,063	2	44,946	3 R	—		75,673	1	—	
45,31	1	45,267	5	45,168	3	76,36	1	76,384	5	76,252	4
45,68	1	45,651	4	45,544	3	—		—		76,351	3
46,82	2	46,790	6	46,672	5	—		78,091	2	77,935	2
—		47,326	1	—		—		78,367	2	78,206	1
—		47,641	6	Cu?		79,14	1	79,142	5	79,007	5
—		48,557	3	48,427	2	—		79,477	2	—	
49,30	1	49,283	5	49,164	4	79,99	2	79,967	6	79,841	6
49,56	1	49,545	4	49,427	3	—		80,394	2	—	
—		49,958	1	49,836	1	80,65	1	80,619	4	80,483	4
—		51,398	3	—		—		80,833	2	—	
—		52,025	2	51,882	1	—		81,063	2	—	
52,65	2	52,613	6	52,482	4	81,23	1	81,231	3	81,09	2 u
—		53,076	1	—		—		81,888	4	Ba?	
—		53,483	2	53,340	1	—		82,121	2	—	
54,18	2	54,138	6	54,013	5	83,50	1	83,502	4	83,352	4
—		54,415	2	54,283	1	83,84	1	83,822	4	83,678	4
—		54,995	2	54,862	2	84,36	1	84,349	3	84,217	4
—		55,341	2	55,215	1	—		84,553	2	84,427	2
—		56,364	2	56,224	1	—		84,748	3	84,604	1
56,81	1	56,817	4	56,679	3	85,35	2	85,351	6	85,227	6
—		57,244	1	57,131	1	86,16	1	86,164	6	86,023	5
—		57,945	2	57,813	1	86,50	1	86,524	3	86,371	1
—		58,174	2	—		—		86,926	2	Fe?	
59,02	1	58,998	4	58,872	4	87,54	1	87,538	2	87,396	2
—		59,200	2	—		—		88,032	2	87,888	2
59,97	1	59,919	4	59,784	3	88,29	1	88,288	2	88,144	2
—		60,420	1	60,321	1	88,89	1	88,917	3	88,768	3
61,12	1	61,094	6	60,974	5	—		89,484	6	89,283	4
—		61,377	2	61,231	1	90,50	1	90,470	4	90,342	4
—		61,757	1	61,629	1	90,73	1	90,721	4	90,584	3
—		62,271	2	62,137	1	—		91,147	3	Fe	
—		62,959	1	—		—		92,233	1	—	
—		63,213	2	63,072	2	—		93,076	2	92,933	2
63,55	1	63,581	6	63,447	4	93,75	1	93,735	4	93,594	4
64,04	1	64,012	6	63,882	5	—		94,751	1	94,609	1
—		64,911	6	—		95,09	1	95,093	3	94,949	2

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek			Bakowski			Klein I. A.			Exner und Haschek			Bakowski			Klein I. A.		
3295.45	2		3295,416	6		3295,281	6		—			3325,106	3		3324,982	3	
96,34	1		96,327	5		96,181	5		3325,50	1		25,459	5		25,331	3	
97,04	1		97,015	6		96,879	5		26,23	1		26,204	3		26,075	1	
—			97,211	1		—			—			27,079	2		26,944	3	
98,48	1		98,486	3		98,342	3		27,40	1		27,358	3		27,225	1	
—			99,312	1		—			27,81	1		27,759	2		27,657	2	
3300,15	1		3300,126	4		99,991	4		28,07	1	d	28,000	6	d	27,903	3	
00,30	1		00,296	6		3300,151	5		29,15	1		29,134	5		29,002	5	
—			01,095	2		00,955	1		—			29,813	1		—		
—			01,368	2		01,224	1		30,64	1		30,607	4		30,481	4	
—			02,056	2		01,900	2		31,39	1		31,365	4		31,223	3	
—			02,605	2		—			31,95	1		31,924	4		31,792	3	
—			03,055	2		02,916	2		32,37	1		—			—		
03,37	1		03,367	3		03,223	3		32,63	1		32,599	2		32,470	2	
—			03,904	2		03,766	3		—			32,832	3		—		
04,98	2		04,975	6		04,837	7		33,20	1		33,156	4		33,034	5	
—			05,182	2		05,045	2		33,82	1		33,790	4		33,657	5	
—			05,713	2		—			34,05	1		34,029	3		33,899	3	
—			06,195	1		06,043	2		34,43	1		34,404	2		34,278	3	
—			06,321	1		—			34,60	2		34,576	5		34,449	6	
06,77	1		06,739	5		06,628	5		—			35,009	2		34,879	1	
07,36	1		07,335	5		07,227	5		—			35,825	3		35,685	3	
08,16	2		08,141	6		08,017	5	va	36,50	1		36,497	3		36,364	4	
—			—			08,078	4	d	36,68	1		36,684	2		36,546	2	
—			08,994	2		—			—			36,873	2		36,737	1	
09,40	1		09,385	4		09,268	3		—			37,384	2		—		
—			09,938	2		09,833	2		—			37,944	2		Cu ?		
—			10,745	2		10,628	2		39,66	1		39,646	4		39,507	4	
11,03	1		10,992	4		10,880	4		39,95	1		39,935	3		39,797	3	u
11,63	1		11,613	4		11,495	5		—			40,165	2		—		
12,35	1		12,330	5		12,219	6		—			40,441	3		40,307	3	
—			12,553	5		—			41,05	1		41,014	4		40,882	4	
—			12,824	1		—			42,04	2		41,994	6		41,873	6	
13,44	1		13,425	4		13,299	4		—			42,668	2		42,532	2	
—			13,644	2		13,528	2		44,00	2		43,989	6		43,861	6	
14,17	1		14,147	5		14,030	5		—			44,478	2		44,332	2	
14,86	2		14,833	6		14,725	7		44,91	3		44,877	6		44,760	7	
15,24	1		15,229	3		15,114	3	u	45,56	1		45,569	2		45,429	2	
—			15,783	2		15,67 Ni	1	u	—			46,176	4		—		
—			16,490	3		—			46,65	1		46,652	5		46,511	4	
—			17,118			16,984	1	u	—			47,600	2		47,470	2	
—			17,593	1		—			48,30	1		48,296	2		—		
17,94	1		17,919	6		17,795	6		—			49,537	5		Ti ?		
—			18,527	2		18,401	2		50,11	1		50,104	2		49,967	5	
19,10	1		19,087	5		18,964	5		—			50,409	2		—		
—			20,017	3		—			—			50,616	2		—		
20,60	1		20,545	3		20,424	3		50,86	1		50,820	1		50,679	2	
—			20,910	2		20,783	2		51,32	1		51,223	2		51,072	2	
21,09	1		21,062	2		20,938	2		51,68	1		51,658	3		51,516	3	
—			21,377	1		—			52,45	1		52,420	5		52,280	4	
—			22,767	2		22,623	2		53,12	2		53,091	5		52,936	4	d
23,46	1		23,361	4		23,288	3		—			—			52,980	3	d
—			24,072	1		23,973	1		53,47	1		53,452	4		53,319	4	
—			24,561	1		—			54,11	1		54,073	4		53,941	3	
—			24,894	2		24,764	2		54,67	1		54,652	3		54,515	2	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3355,16	2	3355,147	5	3355,009	7	—		3380,687	5	3380,576	Ni
56,55	2	56,550	5	56,411	6	—		81,202	2	—	
—		56,893	2	56,758	1	3381,66	1	81,614	5	81,488	4
57,35	2	57,346	6	57,211	7	—		82,436	2	82,311	2
—		58,015	2	57,85	1	—		82,638	2	82,509	3
58,60	1	58,597	3	58,422	1	—		82,823	2	82,703	2
—		—		58,492	3	—		83,012	2	82,886	2
—		58,761	2	—		83,56	1	83,527	3	83,389	3
59,49	1	—		—		83,85	2	83,800	6	83,679	6
—		59,703	4	—		84,11	1	84,034	3	83,922	1
60,70	2	60,676	6	60,539	6	—		84,887	1	—	
—		61,371	2	61,230	3 u	—		85,168	6	85,057	1
—		61,667	2	61,554	3	85,50	1	85,450	2	85,340	3 ra
61,95	2	61,899	5	61,763	7	—		85,673	2	—	
—		—		61,856	3	—		85,864	2	—	
—		62,123	4	—		—		86,205	3	86,085	2
—		62,383	2	—		—		86,987	2	—	
—		63,614	4	—		—		87,474	1	—	
—		63,670	2	—		87,93	1	87,905	5	87,775	4
64,19	1	64,211	4	—		—		88,543	2	88,404	2
64,50	1	64,466	5	64,337	5	—		88,691	2	—	
—		64,740	1	64,616	2	—		88,990	2	—	
64,98	1	64,946	4	64,818	4	—		89,318	2	89,200	1
—		65,458	2	65,321	2	—		89,555	2	89,418	2
66,00	1	65,959	2	65,828	3 v	89,80	1	89,749	2	89,636	3
66,71	2	66,677	6	66,552	7	—		89,918	2	89,832	3
—		67,467	1	—		90,67	1	90,635	5	90,510	5
—		67,666	2	—		—		90,926	2	90,809	2
—		67,912	2	—		—		91,167	3	Ni?	
—		68,157	4	—		91,76	1	91,709	2	91,598	1
68,55	1	68,509	2	68,368	2	—		92,122	6	—	
68,88	1	68,820	4	68,691	5	—		92,927	2	92,779	2
68,94	1	—		68,788	4	—		93,120	5	92,991	Ni
—		69,194	2	69,040	2	93,75	1	93,703	5	93,567	3
—		—		69,099	2	94,08	1	94,047	5	93,918	2
69,36		—		—		94,29	1	94,264	5	94,138	2
—		69,704	3	Ni?		95,20	1	95,156	3	95,035	2 n
—		70,167	3	70,046	2	95,57	1	—		—	
—		70,718	1	—		—		96,270	4	—	
71,35	2	71,300	5	71,173	6	96,80	1	96,854	3	96,722	3
—		71,981	2	71,846	2	—		97,186	4	97,074	3
—		72,885	6	—		—		97,631	2	—	
73,65	2	73,596	5	73,457	6	—		98,453	2	98,348	2 v
73,92	2	73,864	5	73,731	6	98,86	1	98,848	2	98,717	3
74,32	1	74,309	4	74,155	3	99,12	1	99,074	4	98,929	2 v
—		74,967	1	—		3400,41	1	3400,382	3	3400,251	4
75,27	1	75,268	3	75,132	3	—		01,970	1	—	
—		75,643	2	—		—		03,126	2	—	
75,95	1	75,912	4	75,773	4	—		03,324	1	—	
—		76,638	3	—		03,75	1	03,729	4	03,602	5
77,28	2	77,229	6	77,125	7	04,27	1	04,257	3	04,128	3
77,93	1	77,909	2	77,772	2	—		04,551	2	04,423	2
—		78,298	2	78,185	3	05,05	1	05,038	5	04,911	6
—		78,944	1	78,816	3	05,96	1	06,108	5	05,980	7
79,33	1	79,317	5	79,172	5	06,11	2	—		06,097	2

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3406,35	2	3406,344	2	3406,216	3	—		3431,871	2	3431,733	2
—		06,504	2	06,359	2	3433,25	2	33,223	5	33,078	6
—		07,362	3	07,241	4	—		33,709	4	33,568	4
—		07,928	6 D	07,684	6	33,80	1	33,827	3	33,686	4
08,55	1	—		—		—		34,522	3	—	
—		08,931	2	08,796	3	35,35	1	35,367	3	35,206	3 ra
—		09,553	2	09,399	2	36,43	1	36,453	3	36,304	4
—		—		09,501	1	—		37,147	1	—	
—		10,342	3	10,215	3	37,46	1	37,458	3	37,326	4
—		11,565	2	11,433	2	37,96	1	37,963	2	37,814	4
—		11,689	1	11,571	2	—		38,212	2	38,062	2
—		11,963	2	11,832	4	39,96	1	39,983	6	39,831	6
12,45	1	12,467	3	12,333	4	—		40,770	6	Fe?	
—		13,451	2	13,326	4	—		41,122	3	Fe?	
—		13,594	1	13,454	1	41,36	2	41,360	6	41,208	7
—		13,927	2	—		—		41,623	2	41,398	3
—		14,306	2	14,167	2	42,52	2	42,541	6	42,383	7
—		14,435	2	14,309	3	43,09	1	43,103	4	42,953	3
—		—		14,608	2	43,65	1	43,674	2	43,525	3
—		14,901	6	14,767	5	—		43,850	2	—	
—		15,204	1	15,064	2	—		44,043	2	Fe?	
15,75	1	15,744	3	15,616	4	—		44,344	1	44,184	1
16,70	1	16,692	3	16,566	5	—		44,944	2	44,792	2
16,82	1	—		16,697	2	—		45,265	1	—	
16,99	1	16,992	5	16,859	6	—		45,739	5	45,607	3
17,55	2	17,580	6	17,451	7	46,35	1	46,416	5	46,208	1
—		17,778	1	—		46,85	1	46,872	4	46,723	5
17,99	1	18,006	5	17,891	2	—		47,156	2,	—	
19,05	1	19,064	4	18,925	4	—		47,424	2	Fe?	
—		19,772	1	—		48,41	1	48,449	2	48,285	3
20,32	1	20,310	5	20,175	5	—		48,942	5	—	
—		20,674	2	20,534	2	—		50,072	2	49,909	1
—		21,695	2	21,543	2	—		50,370	2	—	
—		22,133	1	—		—		51,085	2	—	
22,62	1	—		22,488	3	51,76	1	51,734	4	51,563	3
22,85	3	22,843	6	22,706	7	—		—		51,630 Fe	3
23,99	1	23,992	4	23,848	5	—		—		52,539	2
—		25,214	4	—		—		52,747	3	52,628	3
25,47	1	25,484	4	25,341	4	—		53,036	2	Ni?	
26,09	1	26,085	3	25,942	4	—		53,192	2	—	
26,34	3	26,341	6	26,205	8	53,39	1	—		53,243	3 ra
26,71	1	26,731	4	26,580	4	—		53,817	3	—	
—		27,239	3	27,125	3	—		54,181	1	—	
—		27,445	2	27,294	3	—		54,470	4	—	
—		27,745	2	27,606	2 u	54,60	1	54,622	3	54,476	2
—		—		27,920	2	54,96	1	—		54,802	4
—		28,551	2	—		—		55,072	1	54,913	1
28,85	1	28,834	2	28,608	3	—		56,166	6	—	
—		29,308	1	—		—		56,500	2	56,34	1 u
30,00	1	30,008	2	29,869	3 va	56,84	1	—		56,675	2 u
30,45	1	30,435	6	30,315	6	56,92	1	56,914	4	56,771	3
31,00	1	30,988	3	30,844	5	—		57,333	3	57,177	4
—		31,165	2	31,016	3	—		57,705	1	57,564	3 v
—		31,327	2	31,196	1	—		58,605	5	Ni?	
31,65	1	31,633	4	31,494	3	—		58,982	2	58,868	4

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3460,00	1	3459,976	4	3459,836	5	—		3482,942	2	3482,805	2
60,30	1	60,295	4	60,164	5	—		—		83,324	3
—		61,113	5	—		—		83,642	2	—	
61,51	1	61,484	4	61,352	5	—		83,898	2	Ni ?	
—		61,782	5	Ni ?		—		84,160	2	—	
61,93	1	61,926	2	61,791	4	3484,89	1	84,867	5	84,747	4
—		62,341	5	—		85,20	3	85,195	6	85,060	8
—		62,901	2	62,769	2	—		85,875	4	—	
—		—		63,138	1	—		85,994	4	Ni ?	
63,36	1	63,350	5	63,222	5	—		86,408	3	86,277	3
63,90	1	63,899	5	63,763	5	—		86,628	1	—	
64,32	2	64,308	6	64,160	6 } d	86,98	1	86,966	3	86,80	3
—		—		64,214	4 } d	—		—		86,862	3
—		64,514	5	—		—		87,291	3	87,164	3
64,99	1	64,995	3	64,862	4	88,67	1	88,687	6	88,559	7
65,10	1	65,119	3	64,991	4	—		89,800	3	89,664	Fe ? 5
—		65,549	2	65,419	3 u	90,29	1	90,259	6	90,132	5
66,02	1	65,999	4	—		—		90,706	5	90,582	6 Fe
—		66,195	2	—		—		91,514	1	—	
—		66,936	3	66,800	2	91,81	1	91,833	1	91,699	3
67,10	1	67,084	4	66,949	4	—		92,388	3	92,257	3
67,93	1	67,900	3	67,781	4	92,65	1	92,655	1	92,485	2
—		68,013	3	—		—		93,085	5	92,968	3 Ni
68,26	1	68,236	5	68,119	5	93,25	1	93,236	5	93,110	4
—		68,527	2	68,377	2	93,86	1	93,859	5	93,731	5
69,07	1	69,010	4	68,889	4	—		94,632	4	—	
69,15	1	69,125	2	68,997	3	94,80	1	—		94,655	4
69,15	1	•69,125	2	68,997	3	95,16	1	95,136	4	95,008	5
69,55	1	69,536	4	69,401	3	95,62	1	95,613	4	95,484	4
70,30	1	—		—		96,08	1	—		95,944	4
70,56	1	70,529	4	70,403	4	—		96,211	6	—	
—		71,861	4	71,541	1	96,48	1	96,444	4	96,326	5
72,17	1	72,148	4	72,021	4	—		97,011	1	—	
—		72,673	5	Ni ?		—		97,265	1	—	
—		73,264	2	73,131	3 u	97,49	1	97,466	2	97,315	3
—		73,934	2	73,803	3	98,76	1	—		—	
74,37	1	74,337	6	74,218	6	98,85	1	98,824		—	
74,94	1	74,991	3	74,783	3	—		99,245	6	—	
75,80	1	75,798	5	75,670	5 Fe ?	3500,16	1	3500,131	5	3500,001	5
76,49	1	—		76,359	4	00,84	1	00,813	5	00,684	5
—		76,705	1	76,582	2	—		00,976	2	00,834	3
76,99	2	76,986	6	76,839	6	01,61	2	01,589	6	01,458	6
—		77,201	2	—		01,75	2	—		01,596	4
77,56	1	77,567	4	77,452	3 u	01,97	1	01,942	4	01,812	4
78,12	1	78,113	2	77,990	3	02,80	1	02,764	3	02,646	3
79,15	1	79,153	3	79,030	3	03,06	1	03,014	2	02,892	3
—		79,566	2	—		03,20	1	03,213	3	03,080	4
79,75	1	79,733	5	79,608	5	—		03,750	1	—	
—		—		80,279	3	—		04,133	3	03,981	3
80,46	1	80,479	5	80,382	4	—		—		04,084	2
80,52	1	—		—		—		04,661	3	04,516	3
81,16	1	81,224	4	80,976	4	—		05,317	2	05,173	3
81,33	1	81,280	4	81,155	Zr ? 3	—		05,592	2	—	
82,27	1	82,264	5	82,139	5	06,40	1	06,390	5	06,253	5
82,53	2	82,493	6	82,355	6	06,90	1	06,918	3	06,727	3

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3507,49	1	3507,514	3	3507,346	2	3541,83	1	3541,797	5	3541,648	3
08,11	2	08,086	6	07,944	8	42,07	1	42,057	2	41,899	1
08,62	1	08,599	5	08,465	4	43,45	1	43,451	1	43,275	1
08,86	1	08,844	5	08,707	4	43,68	1	43,662	4	43,506	4
09,40	1	09,396	3	09,252	3	—		45,078	3	—	
09,89	1	09,863	3	09,728	3	45,75	2	—		45,598	3
10,10	1	10,066	2	09,931	2	45,98	2 d	—		45,782	2 } d
10,39	1	10,446	4	10,285	2	—		—		45,901	2 } d
10,85	1	10,820	4	10,684	5	46,34	2	—		46,182	4
11,76	1	11,725	2	11,586	4	46,80	1	—		46,643	2
—		12,721	2	12,562	2u	47,15	2	47,165	4	46,997	4
—		13,976	5	Fe?		47,96	1	—		47,794	1 Mn
15,80	1	15,887	5	15,634	5	48,30	1	—		—	
15,92	1	—		15,778	5	48,98	1	—		48,822	3
17,52	3	17,520	4	17,382	7	—		49,987	1	—	
18,17	1	18,174	6	18,037	3	51,61	1	—		51,421	3
18,55	1	18,503	4	18,371	4	51,86	2	51,802	5	51,651	4
19,20	2	19,214	5	19,073	5	52,25	1	52,224	2	52,054	2
19,86	1	19,877	3	19,725	3 ra	52,88	2	52,858	3	52,716	5
20,67	2	20,658	6	20,522	6	54,80	1	54,803	3	54,627	3
21,14	1	—		20,978	4	—		55,158	6	54,993	6
22,04	2	22,021	6	21,878	6	—		—		55,146	2
23,35	1	—		—		55,95	1	—		55,771	2
24,18	1	24,163	6	24,069	2	—		56,273	2	56,098	2
26,82	2	26,826	6	26,679	5	56,50	1	56,512	2	56,348	2
27,75	1	—		27,603	2	—		57,064	3	Fe?	
27,98	1	27,975	6	27,845	4	57,36	1	—		—	
28,17	1	28,184	4	28,042	2	—		57,648	2	57,481	2
28,76	1	28,727	4	28,63	3 v	58,87	1	58,859	3	58,690	3
29,16	1	29,178	4	29,036	2	59,47	1	59,496	2	59,309	2
30,16	2	30,154	5	30,018	5	61,00	4	60,970	6	60,795	8
30,75	1	30,763	4	30,630	3	61,70	1	61,697	2	61,531	2
31,07	1	31,091	5	30,943	3	62,25	1	62,253	4	62,090	3
31,75	1	—		31,586	1 u	—		62,783	2	—	
—		31,849	6	—		—		63,595	1	63,591	2
32,75	1	32,749	4	32,602	3	—		63,873	5	—	
33,03	1	33,020	4	32,871	3	63,96	1	—		63,811	3
33,76	1 d	—		—		—		64,526	1	64,382	1
34,20	3	34,196	6	34,043	7	—		64,857	1	—	
34,57	1	—		—		—		65,578	3	Fe?	
35,71	1	—		—		66,20	1	66,221	2	—	
—		36,168	4	—		—		66,631	2	66,479	1
36,65	1	—		36,479	2	—		66,939	2	66,767	1
36,86	1	—		36,688	3	—		—		67,154	3
37,31	1	—		37,142	3	68,25	1	68,275	3	68,119	4
37,60	1	—		37,432	3	68,49	1	—		68,313	3
—		38,671	3	—		69,45	1	69,472	4	69,305	3
38,94	1	—		38,794		69,98	1	70,002	1	—	
—		—		38,959	1	71,14	1	71,136	3	70,971	3
39,24	3	39,231	3	39,072	7	—		71,418	3	71,362	2
—		—		39,834	1	72,56	1	72,573	2	72,419	4
—		40,134	2	—		—		72,909	5	72,755	2
—		40,498	2	—		—		73,221	2	73,045	1
40,98	1	—		40,788	1	73,85	1	73,872	5	73,701	4
—		—		40,849	2	—		74,838	5	74,672	1

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
—	3575,077 2	3574,906 1	3611,50 2	3611,482 5	3611,348 3
—	—	75,073 1	—	—	11,639 2
—	75,440 2	75,288 3	11,87 1	11,870 3	11,729 1
—	—	75,662 3 v	—	12,493 4	12,347 3
3576,35 2	76,387 5	76,224 6	12,55 1 + d	—	12,462 2
77,59 3	77,609 6	77,446 8	—	12,999 1	12,832 1
—	—	77,798 2	13,86 2	13,852 6	13,700 10 R
—	—	78,008 1	—	14,074 3	—
—	78,904 3	78,736 1	—	—	14,019 2
80,73 1	80,729 4	80,562 4	—	15,224 1	—
80,95 1	80,940 3	80,776 4	15,79 1	15,794 3	15,640 2
—	82,277 1	82,12 2 u	16,35 1	16,348 5	16,204 4
—	82,758 2	82,599 2	—	—	16,460 2
—	83,255 2	83,100 2	—	18,730 5	18,582 2
83,78 1	83,811 3	83,581 2	19,52 1	—	19,396 3
—	—	83,658 3	20,10 1	20,092 3	19,950 3
84,50 1	84,491 4	84,33 4 u	—	—	20,041 1
—	84,985 2	84,798 2	—	20,462 2	—
86,93 1	86,929 3	86,764 2	21,30 1	21,309 4	21,155 3
87,38 1	—	87,219 2	22,30 2	22,313 6	22,149 6
87,79 2	87,792 6	87,639 4	22,56 1	22,548 4	22,411 3
88,28 1	88,280 3	88,128 2	23,97 3	23,989 6	23,840 7
88,59 2	88,587 6	88,424 4	24,29 1	24,292 5	24,151 6
—	89,125 2	—	—	24,792 1	—
—	89,558 2	89,390 1	—	25,271 2	25,137 2 u
—	90,506 3	90,349 2	25,51 1	25,520 2	25,368 3
90,78 2	90,741 6	90,595 7	—	—	25,550 2
93,33 1	93,288 3	93,132 2	—	—	25,651 1
—	93,698 2	—	—	25,910 1	25,759 2
94,22 1	94,224 3	94,091 2	—	27,137 2	27,000 2
—	—	94,493 1	28,40 1	28,401 5	28,252 4
—	94,752 3	Fe?	28,75 1	28,759 2	28,613 4
—	95,361 1	—	—	—	29,657 2
96,26 1	96,266 5	96,108 4	29,93 1	29,963 1	29,800 3
96,88 1	96,875 3	96,724 2	30,30 1	30,318 1	30,152 1
97,39 1	97,362 1	—	30,56 1	30,576 4	30,419 4
98,35 2	98,337 5	98,190 5	—	30,929 2	—
3600,14 1	3600,121 4	99,972 4	31,35 2	31,339 6	31,191 6
00,74 2	00,727 5	3600,580 5	—	31,975 2	—
—	01,442 1	01,287 3	32,25 1	32,237 6	32,093 4
01,94 1	01,912 3	01,763 2	—	32,444 6	32,286 2
—	03,507 3	03,360 3	—	32,924 2	32,773 1
—	03,602 3	03,472 1	33,53 1	33,551 3	33,389 3
—	03,897 1	03,727 1	—	34,581 1	—
04,34 2	04,358 6	04,199 4	—	35,939 2	35,782 1
—	04,845 2	04,639 1	—	36,025 2	35,916 7 u
—	05,066 2	04,931 1	36,20 1	—	36,062 2
—	05,924 2	05,770 1	—	36,493 2	36,372 1
06,28 1	06,282 2	06,127 2	—	36,654 1	—
07,77 2	07,775 6	07,627 6	37,65 1 d	37,603 2	37,459 2
08,00 1	—	—	—	—	37,572 2
09,85 3	09,835 6	09,690 7	38,14 1	38,198 3	38,042 2
—	10,312 2	10,258 1	38,40 1	38,439 5	38,282 5
11,06 2	11,067 5	10,913 2	38,68 1	38,632 2	—
—	—	11,305 2	—	—	39,322 1

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3639,68	1	3639,724	2	3639,529	2	—		3665,665	2	—	
—		40,027	1	39,868	1	3666,15	1	66,180	1	3666,023	4
40,84	1	40,834	3	40,687	3	—		66,490	3	66,343	2
41,67	1	41,714	3	41,551	3	—		67,434	2	67,279	3
—		—		41,729	2	—		67,689	3	67,546	2
42,75	1	42,789	1	42,617	2	67,90	1	—		—	
42,95	1	42,980	2	42,823	3	68,10	3	68,124	2	67,980	9
43,58	1	43,605	3	43,456	1	—		68,490	6	—	
44,45	1	44,452	1	44,293	3	68,85	1	68,856	1	68,727	4
—		44,676	3	44,536	1	—		70,653	4	70,516	3
45,35	1	45,389	2	45,23	5 u	—		70,799	3	70,668	2
45,59	1	45,607	3	45,452	4	72,07	1	72,083	4	71,941	4
46,79	2	46,804	4	46,651	4	72,30	1	72,304	4	72,166	5
47,10	2	47,108	4	46,963	7	72,93	2	72,923	5	72,790	6
47,68	1	—		47,541	3	73,79	2	73,778	4	73,636	4
47,91	2	47,898	5	47,750	2	—		—		73,738	2
—		48,092	5	47,943	9	74,23	1	74,262	4	74,052	2
—		48,721	5	—		—		—		74,137	3
—		48,977	1	—		—		75,504	2	75,361	2
49,85	1	49,870	1	49,724	1	76,27	1	76,293	5	76,150	5
50,28	1	50,284	2	50,137	3	—		77,327	2	77,180	2
51,05	2	51,022	3	50,880	4	—		78,372	2	78,225	2
—		51,806	2	51,647	1	79,26	1	79,296	4	79,157	4
52,25	1	52,251	4	52,110	3	79,55	1	79,556	5	79,425	6
52,43	1	52,417	4	52,261	2	80,05	1	—		—	
53,25	2	53,252	6	53,109	5	80,20	1	80,227	5	80,088	4
—		53,604	1	53,490	1	80,28	1	—		—	
53,80	2	53,812	6	53,669	7	—		—		80,433	1
—		54,230	1	—		81,01	1	81,000	3	80,858	3
—		54,747	1	—		81,54	1	81,509	5	81,372	4
55,05	2	55,075	5	54,932	5	82,24	1	82,223	5	82,084	6
—		55,500	2	55,347	2	—		82,802	2	82,669	2
55,96	3	—		55,848	10	—		84,374	2	84,240	1
—		56,086	6	Druckfehler ?		—		—		85,516	2 v
—		56,746	3	—		—		86,201	2	86,046	3
—		56,895	1	56,752	3	—		86,410	1	86,267	3
—		57,825	2	57,679	3 v	—		87,157	2	—	
—		58,237	2	58,091	1	87,95	1	87,940	5	87,800	3
—		58,388	2	58,258	3	88,80	1	88,809	3	88,673	3
—		58,936	3	58,801	2 v	89,30	1	89,292	3	89,157	3
59,37	2	59,372	1	59,227	6	—		89,652	2	—	
60,10	1	60,111	6	59,977	6	—		89,817	2	89,681	3
60,18	1	—		—		—		90,284	1	90,123	2
—		60,270	6	60,149	4	—		91,041	1	—	
60,78	2	—		60,640	7	—		92,341	1	—	
—		60,873	4	—		93,59	1	93,573	4	93,435	4 v
61,85	1	61,879	6	61,741	3	93,85	1	93,832	3	93,712	3
61,96	1	—		—		95,05	2	95,045	6	94,910	5
—		62,043	3	61,909	2	96,09	1	96,089	3	95,957	3
—		62,620	3	62,48	3 u	96,23	1	96,254	3	96,123	3
63,10	1	63,149	2	63,001	2			—		96,208	1
63,83	1	63,841	3	63,705	3	—		96,637	1	96,485	1
64,86	1	64,885	3	64,750	2			96,798	1	96,670	2
65,14	1	65,173	3	64,943	1	97,80	1	97,801	5	97,669	3
—		—		65,054	1	98,26	1	98,265	4	98,135	3

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3698,50	1	3698,501	4	3698,369	4	—		3727,477	2	3727,331	2
98,79	1	98,774	5	98,649	5	—		27,803	2	27,628	6
—		99,316	2	99,181	3	3728,20	2	28,163	6 d	28,022	6
3700,06	1	3700,056	6	99,917	6	—		—		28,177	4
—		01,285	3	3701,185	1 u	28,57	3	28,576	6 d	28,421	7
—		01,885	1	01,721	1	—		—		28,633	2
—		01,850	1	—		29,16	1	29,137	2	28,998	3
—		01,977	1	01,849	2	30,06	1	30,077	4	29,915	4
—		02,380	1	02,190	1	30,50	1	30,490	4	30,338	4
—		—		02,287	2	—		31,379	1	—	
—		02,719	2	02,591	2	32,05	1	32,035	4	31,874	4
02,95	1	02,928	5	02,786	5	32,73	2	32,730	4 d	32,580	2
—		04,046	1	03,904	1	33,70	1	33,682	5	33,526	4
—		04,797	2	04,654	2	—		34,215	2	34,068	2
05,15	2	05,129	5	04,976	4	—		35,016	3	Fe?	
—		—		05,049	3	—		36,583	2	36,430	2
07,09	1	—		06,938	4	—		37,299	2	Fe?	
—		07,173	3	—		—		37,680	4	37,528	3
07,54	1	07,519	3	07,395	4 ra	—		37,891	5	37,734	4
—		—		07,591	2 } d	39,85	1	39,849	3	39,688	2
07,78	1	07,813	2	07,690	2 } d	40,27	1	40,264	3	40,129	4
—		—		08,080	3	41,16	1	41,153	3	41,006	2
09,46	4	09,433	6	09,287	8	—		41,352	1	—	
—		09,732	2	09,582	3	41,53	1	41,554	3	41,393	5 v
10,09	4	10,063	6	09,932	8	41,87	1	41,869	3	41,722	3
10,84	1	10,813	3	10,686	2	44,17	1	44,203	3	—	
—		11,119	1	—		—		44,830	1	—	
—		11,915	2	11,783	3	—		45,716	2	—	
—		12,232	1	—		46,51	2	46,529	5 d	46,257	2 } d
—		12,867	1	12,717	1	—		—		46,373	2 } d
—		13,274	1	13,043	1	48,19	2	48,213	6 d	48,059	5
—		13,592	2	13,451	2	—		49,649	2	Fe?	
—		13,778	2	13,653	2	50,25	1	50,220	5	50,076	3 ra
14,12	1	14,120	3	13,990	3	51,18	2	51,149	5	51,001	1
—		—		14,518	3	51,62	2	51,587	5	51,444	4
14,93	1	14,909	4	14,779	4	52,52	1	52,492	4	52,348	5
15,28	1	15,267	3	15,142	3	52,58	1	—		52,446	2
15,60	1	15,593	4	15,469	4	53,03	1	—		53,059	2
16,51	3	16,504	6	16,365	9	53,93	1	53,908	3	53,763	4
17,06	1	17,055	3	16,932	4	—		54,630	2	54,485	5
17,63	1	17,615	3	17,479	2	55,59	2	55,568	6	55,421	5
18,33	2	18,318	6	18,191	6	55,89	2	55,865	6	55,718	4
18,51	3	18,505	6	18,377	6	—		—		55,790	3
—		19,245	1	19,079	1	56,44	1	—		—	
—		19,925	5 d	19,794	3	57,38	1	57,366	4	57,218	4
—		—		21,949	4 v	58,00	1	58,008	4	57,861	4
22,26	1	22,271	4	22,099	3	—		58,366	3	Fe?	
22,45	1	22,441	5	22,289	4	59,30	1	59,293	2	59,147	2
22,90	1	22,905	5	22,761	4	59,89	1	59,895	2	59,754	4
23,80	1	23,787	2	23,663	2 va	60,54	1	60,542	3	60,405	2
24,79	1	24,799	4	24,637	5	60,85	1	60,843	4	60,698	3
25,82	2	25,829	6	25,674	6	—		62,443	1	—	
—		26,613	2	26,457	3	63,12	2	63,117	6	62,977	5
—		—		26,559	2	63,75	1	63,741	3 d	63,612	3
27,11	2	27,120	5	26,962	4	64,25	3	64,268	6	64,118	8

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3765.17	2	3765,179	5	3765,046	4	3811,05		—		3810,899	2
66,02	1	66 029	4	65,888	3	—	1	--		11,599	4
66,18	1	—		66,061	3	12,35	2	3812,383	5	2,207	5
66,65	1	66,665	3	66,507	4 u	---		13,741	3	3,569	2
68,12	1	68,135	2	67 995	2	15,08	1 d	15,151	3	14,943	2
68,40	1	--		--		--		--		15,011	3
68,90	2	68,917	5	68,777	5	15,92	2	15,968	6	15,832	4
69,19	1	69,180	4	69,048	5	17,56	2	17,631	6	17,470	6
70,08	1	70,067	4	69,940	4	--		—		17,748	3
70,93	2	70,899	5	70,765	5	18,82	1	—		8,690	5
71,75	2	—		71,605	6	19,15	1	19,194	5	9,029	5
—		72,632	6	—		—		—		0,003	3
72,80	1	72,791	3	72,650	4	21,00	2	21,047	4	0,870	5
73,37	1	73,361	3	73,198	2 } d	21,40	2	21 424	5	1,269	5
—		—		73,247	2 }	21,86	2	21,868	4	1,701	6
73,60	1	73,562	3	73,439	3	24,05	2	24,066	6 d	3,903	6
76,23	1	—		76,148	3	24,55	1	—		—	
76,76	2	76,737	5	76,610	5	25,36	1	—		2 —	
77,22	1	—		—		27,30	1	27,400	3	27,225	3
77,80	1	77,892	5	77,668	2	—		27,528	3	27,375	3
—		—		81,101	3	—		28,024	4	27,072	3
81,78	3	81,759	6	81,621	8	—		—		8,599	2
82,66	3	82,666	6	82,524	7	29,50	2	—		2—	
83,16	1	83,162	4	83,029	2	29,80	2	—		29,694	4
83 69	2	83,697	5	83,571	5	30,13	2	30,187	4	39,947	2
86,77	4	86,795	4	86,634	8	—		30,727	3	30,556	4
87,66	1	—		87,465	3	31,22	2	31,245	6	1,083	6
—		87,710	4	87,567	4	32,41	1	—		3—	
88,30	1	—		88,205	3	32,86	1	32,908	3	2,742	4
88,60	1	--		88,422	2	34,35	2	--		3--	
88,90	3	88,880	6	88,754	7	34,66	2	34,718	6	34,555	6
—		—		90,344	3	34,90	1	—		34,779	3
90,99	1	—		90,883	3	35,87	1	—		35,747	3
91,84	1	—		91,69	4	—		—		35,899	3
92,46	2	92,466	6	92,325	6	36,22	1	36,278	5	36,113	6
92,73	1	—		—		37,33	1	37,370	4	37,206	3
93,65	1	—		93,521	4	38,40	3	--		—	
93,99	1	--		—		38,69	3	38,698	6 d	38,543	7
94,84	1	94,824	4	94,685	4	--		39,648	4	39,494	3
95,40	2	95,379	5	95,248	5	—		—		41,611	1
96,30	1	--		—		--		41,899	3	Mn ?	
--		96,722	3	—		--		42,192	3	42,046	2
96,81	1	—		96,675	4	--		43,155	4	—	
97,06	1	—		—		43,88	1	43,923	4	43,768	2
99,21	1	99,186	3	99,032	2 } d	--		44,399	2	—	
---		--		99,090	3 }	--		45,447	3	45,275	5
3800,48	2	3800,480	5	3800,322	1	--		45,642	4	45,486	2
01,69	5	01,662	6	01,526	10	--		46,684	5	46,520	3
02,92	1	—		—		-		48,263	5	48,106	3
03,22	3	03,235	6	03,098	8	48,70	3	48,749	6	48,600	
07,81	1	—		07,693	5	49,67	1	49,713	4	49,565	2
08,25	3	08,293	6 d	08,118	3	--		--		49,669	
--		-		08,381	3	-		50,290	4	--	
09,34	2	09,388	6	09,223	6	—		51,493	3	51,355	1
09,61	1	—		09,500	3	52,25	1	52,264	4	52,105	2

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
3852,55 2	—	—	3885,87 1	3885,923 3	3885,776 2
53,30 3	3853,311 6	3853,161 8	86,13 1	—	—
54,30 3	—	54,194 6	—	86,430 1	—
54,42 3	—	54,326 7	—	86,677 4	86,496 3
—	55,265 6 d	55,198 1	87,20 1	—	—
55,41 3	55,440 6	55,304 7	—	87,387 1	—
—	—	55,701 1 Ce ?	88,51 1	88,541 5	88,393 4 u
56,48 1	—	—	89,13 1	—	88,996 3
56,77 1	—	—	—	89,162 4	—
57,11 2	57,175 5	57,032 5	89,44 1	89,469 3	89,304 3
57,35 1	57,396 4	57,240 4	89,64 1	89,630 3	89,478 3
57,74 2	57,784 5	57,646 5	90,16 4	90,151 6	89,994 8
57,98 1	—	57,812 2	90,65 1	90,658 2	90,525 2
—	—	57,928 2 v	90,90 1	90,905 5	90,757 5
—	60,087 3	59,955 3	91,15 2	91,136 5	90,986 6
60,53 1	60,552 4	60,397 3 ra	91,94 1	91,940 2	91,777 2
62,57 2	62,623 5	62,467 4	—	92,211 1	—
—	63,543 2	—	—	92,660 1	—
—	63,715 2	63,594 2	—	93,185 1	—
—	63,895 2	63,735 4	93,40 1	93,398 5	93,236 4
—	65,294 2	65,411 3	94,02 1	94,019 3	93,856 1
—	66,125 2	—	94,47 1	94,457 3	94,298 1
66,93 1	66,960 5	66,817 3	95,29 3	95,270 6	95,122 6
Druckf. b. Bak.?	67,761 2	67,110 1	95,60 1	95,622 3	95,450 1
68,24 2	68,285 5	68,138 4	—	95,962 1	—
68,61 2	—	68,516 2 va	—	96,803 3	96,641 1
—	68,854 4	68,641 1	—	—	96,808 7
—	69,530 2	—	—	—	98,017 2
—	69,750 3	—	98,43 3	98,422 3	98,279 6
71,00 1	71,019 4	70,873 3	98,84 1	98,828 6	98,675 1
—	71,544 5	71,401 2	99,11 2	99,098 3	98,949 4—5
—	72,290 2	72,140 1	—	99,546 3	99,391 2
—	72,892 2	—	99,64 1	—	—
—	73,262 2	73,043 2	3900,35 1	3900,359 1	3900,207 2
—	—	73,130 1	01,45 1	01,464 3	01,309 3
—	73,395 2	73,253 2	01,80 1	01,812 2	01,656 1
—	74,482 2	74,327 2	—	02,646 3	—
74,82 2	74,830 5	74,683 4	—	03,031 5	—
75,16 2	75,190 6	75,042 6 R	03,50 2	03,488 4	03,345 4
76,25 1	76,280 5	76,135 4	04,08 1	04,100 6	Fe ?
77,10 3	77,130 6	76,982 6	04,33 1	—	—
78,49 3	78,515 6	78,373 9	04,51 2	04,492 3	04,349 5
—	—	79,065 3	04,74 1	04,735 3	04,583 2
—	—	79,313 3	05,45 1	05,453 1	05,306 2
—	80,558 4	80,404 3	—	06,069 1	—
81,80 1	81,826 5	81,682 5	—	06,251 3	—
82,04 1	82,035 4	81,878 4	—	06,608 5	Fe ?
82,60 2	82,004 6	82,453 8	07,10 2	07,074 6 d	06,926 4
83,70 1	—	83,540 2 u	07,45 2	07,436 4	07,294 8
—	—	83,583 4	07,56 2	—	—
84,11 1	84,120 2	83,00 1	08,25 1	08,250 6 d	08,100 3
84,35 1	84,361 4	84,208 3	08,55 2	08,549 5	08,415 7
—	84,732 2		08,66 2	—	08,545 6
—	84,903 2	84,750 1		08,821 3	08,705 2
85,36 1	85,375 2	85,234 1	09,17 1	09,196 4	09,045 2

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3909,45	2	3909,467	5	3909,317	6	3937,95	1	3937,963	6	3937,809	3
09,90	1	09,904	1	09,754	3	38,20	3	38,225	2	38,088	7
10,09	1	10,082	5	09,937	4	—		—		38,162	2
10,85	1	10,855	5	10,700	3 v	—		38,943	3	—	
11,46	1	11,457	6	11,302	4	39,66	1	39,682	3	39,528	3 v
12,35	1	12,341	1	12,197	5	39,76	1	39,803	6	39,662	3
12,60	3	12,574	5	12,434	0	40,47	3	40,495	1	40,341	9
—		13,297	3	—		40,75	1	40,816	3	40,665	3 v
—		13,302	4	—		41,09	2	41,123	6	40,973	5
14,15	1	—		13,997	2	—		41,748	1	41,586	1
—		14,336	6	14,171	4	42,31	5	42,312	6	42,156	8
15,10	1	15,108	5	14,955	3	42,86	3	42,892	6	42,751	10
15,68	2	15,669	6	15,529	5	—		—		43,002	3
16,30	2	16,301	5	16,146	6 ra	43,26	1	43,286	4	43,142	5
17,05	1	17,063	4	16,939	4 u	43,60	1	43,644	3	43,493	2
17,40	1	17,416	4	17,258	3	44,06	3	44,028	6	43,891	8
17,78	1	17,793	5	17,647	5	—		44,246	3	44,099	3 va
18,42	3	18,420	6	18,279	8 ra	45,02	1	45,073	4	44,920	4
19,95	3	19,955	6	19,811	6	—		46,347	2	46,186	1
—		20,924	1	—		46,83	1	46,864	4	46,706	3
—		21,221	1	—		—		47,265	2	—	
21,91	3	21,883	6	21,739	7 ra	—		47,406	2	—	
—		23,034	4	—		48,09	2	48,119	6	47,975	5
—		23,060	6	Fe?		—		49,011	1	—	
23,29	3	—		23,108	6	—		49,288	1	—	
—		23,639	1	—		49,52	2	49,549	5	49,412	5
—		24,400	1	—		49,94	1	49,966	3	49,817	3
24,81	2	24,797	5 d	24,650	7	50,57	1	50,576	5	50,436	5
24,95	1	—		24,797	3	50,96	1	50,969	3	50,812	2
—		26,291	3	26,159	2	—		51,581	2	—	
—		26,414	3	26,275	2	51,76	1	51,774	4	51,622	3
27,15	1	27,155	4	26,999	2	—		·52,263	4	52,109	3
27,55	1	27,539	3	27,387	4	52,35	1	(Druckf.?)		—	
27,72	1	27,723	5	27,572	3 u	52,77	8	52,748	6	52,568	9 R
27,78	1 Cr	—		—		53,80	2	53,807	5	53,661	5
—		28,463	2	28,316	4	54,10	2	54,105	5	53,957	4 v
28,88	1	—		—		55,51	2	55,521	5	55,364	6
—		28,995	2	28,844	2 v	56,07	1	56,058	4	55,917	4
29,27	1	29,276	4	29,121	3 Fe	56,17	1	56,213	4	56,049	6
30,14	1	30,120	4	29,962	3	56,45	3	56,440	6	56,282	0
30,95	1	30,960	6	30,802	4	57,05	2	57,057	4	56,898	4
31,24	3	31,244	5	31,092	8	57,33	1	57,296	2	57,144	2
31,53	2	31,517	5	31,371	6	—		—		57,202	2
31,98	2	31,975	5	31,831	5	58,11	1	58,123	5	57,963	4
31,29	2	32,287	2	32,146	4	58,41	1	58,406	6	58,260	6
—		32,952	3	32,790	1	59,02	2	59,018	5	58,865	5
33,13	1	33,139	6	32,980	1	59,76	2	59,761	5	59,610	4
33,89	1	33,872	2	33,723	10 va	59,98	2	59,965	4	59,795	4 ra
—		34,228	3	34,072	2	60,55	1	60,520	6	60,375	3
—		34,907	2	34,755	2	61,09	3	61,054	2	60,912	7
35,37	1	35,392	2	35,251	1	—		61,807	5	61,655	1
—		35,686	3	35,704	3	—		62,120	1	—	
36,05	1	36,081	3	35,916	2	62,25	1	—		62,079	4
37,27	1	37,302	3	37,140	2	—		63,049	1	62,893	2
37,76	1	37,783	3	37,629	2	63,55	1	63,522	4	63,371	3

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
3964,35	1	3964,333	4	3964,185	4	4001,72	2	4001,702	5	4001,561	4
64,65	2	64,634	6	64,499	6	01,91	1	01,886	5	01,723	5
—		66,071	1	—		03,00	1	02,986	4	01,821	5
67,21	2	67,182	6 d	67,048	7	03,13	1	03,113	4	02,969	4
67,31	2	—		67,177	4	03,36	1	03,329	4	03,159	1
67,70	1	67,662	4	67,531	3	—		—		03,596	1
—		68,622	4	68,468	3	03,93	3	03,934	6 (d)	03,768	7
—		69,418	3	Fe?		—		—		04,033	1
70,20	1	70,200	4	70,045	4	04,75	1	04,763	3	04,579	4 v
70,61	1	70,596	4	70,442	2	—		05,404	1	Fe?	
70,81	1	70,797	5	70,646	5	05,80	3	05,796	5 d	05,635	6
71,84	2	71,849	6	71,686	7	—		—		05,760	2
—		72,037	3	71,873	3	07,74	2	07,746	5	07,582	5
72,25	2	72,220	6	72,070	6	—		08,615	1	08,441	1 v
73,23	1	73,200	2	73,041	2	08,82	1	08,822	3	08,659	2
74,15	1	74,168	2	—		09,24	1	09,248	2	09,087	3 R
74,38	1	74,360	3	74,201	2	—		09,446	3	—	
—		74,698	2	—		10,30	1	—		10,131	3
75,24	1	75,225	6	75,066	6	11,73	1	11,719	3	11,554	2
—		76,229	1	—		12,34	1	—		12,146	1 v
—		76,416	1	—		12,57	5	12,618	3	12,382	10
76,82 Cr	1	—		—		15,07	1	15,053	6	14,894	7
—		76,953	3	76,775	2	16,02	2	16,035	5	15,873	6
—		77,272	2	—		—		17,265	1	—	
77,67	1	77,701	3	77,537	2	—		17,764	3	17,592	2
77,94	1	77,962	5	77,801	4	—		18,376	1	18,213	1
78,80	3	78,806	6	78,649	7	18,75	1	—		—	
80,10	1	80,105	4	79,940	3	—		—		18,910	2 v
—		80,441	2	80,252	1	19,20	1	19,212	5 d	19,054	5
81,08	2	81,047	6	80,894	7	19,44	1	19,449	3 d	19,267	2
82,06	1	82,049	3	81,892	2	19,60	1	19,639	3	19,467	2
82,35	1	82,364	3	82,169	3	20,05	1	20,065	5	19,892	4
83,07	2	83,060	6	82,901	7	20,70	1	20,708	2	20,539	2
83,45	2	83,453	6	83,287	6	22,44	2	22,442	5	22,273	5
84,84	3	84,852	6	84,679	8	—		—		22,446	1
86,56	1	86,545	3	86,400	3	23,54	1	23,539	3	23,371	2
89,59	2	89,600	5	89,442	6	24,65	4	24,657	6	24,493	7
90,27	2	90,254	4	90,106	5	25,31	2	25,307	5	25,145	5
90,60	1	—		90,411	3 v	26,05	1	26,048	1	25,883	2
90,86	1	90,839	3	90,693	4	27,20	1	27,215	2	27,046	2
91,48	1	91,480	2	91,328	3	28,72	1	27,850	4	27,636	2
91,30	1	—		92,131	3	—		—		27,696	3—4
92,55	3	92,536	6	92,387	9	—		28,030	2	27,870	2
93,06	2	93,061	5	92,911	6	Druckf. b. Bak.?		28,161	2	28,202	2
93,33	1	—		93,191	2	28,57	4	28,580	6	28,408	8
94,00	3	93,988	6	93,818	9	29,44	1	29,424	1	29,327	1
94,75	1	94,726	3	94,581	4	29,90	1	29,920	1	—	
95,59	1	95,591	2	95,427	2	30,37	1	30,329	3	30,163	4
96,63	1	96,635	3	96,474	4	30,54	2	30,511	5	30,349	4
97,63	1	97,641	3	97,472	3	31,51	4	31,492	2	31,336	7
97,89	1	97,876	4	97,712	4	—		32,714	3	—	
99,42	5	99,448	6	99,234	10	33,95	1	33,945	3	33,78	2 u
4000,89	1 d	—		4000,676	2	37,53	1	37,552	5	37,382	3
01,23	1	4001,207	5	01,048	4	—		—		37,667	5
—		—		01,240	4	38,81	2	38,833	4	38,744	2

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
4039,40	2	4039,426	3	—		4073,65	3	4073,613	6 d	4073,485	9
40,04	1	40,059	6	4039,878	3	—		73,876	5	73,754	5
—		—		39,93	1	73,96	2	—		—	
40,92	6	40,985	3	40,760	9	—		74,269	1	74,126	1
41,43	1	41,425	2	41,271	3	74,81	1	74,789	2	74,653	2
42,29	1	42,290	6	42,133	2	—		—		74,797	3
42,73	5	42,791	1	42,583	7	75,87	3	75,934	6	75,711	7
—		—		42,774	2	76,05	3	—		75,855	7
43,60	1	43,624	3	43,480	1	76,41	2	76,378	5	76,243	5
45,40	3	45,390	4	45,227	4	77,02	1	77,013	1	76,862	1
—		—		45,322	2	77,61	2	77,614	6	77,479	6
—		46,084	1	—		78,48	2	78,469	6	78,331	7
46,49	3	46,495	6	46,342	6	78,70	3	—		78,510	4
47,41	2	47,438	3 (d)	47,276	4	—		—		78,609	3
—		—		47,394	1	79,18	1	79,123	3	79,001	2
48,50	1	48,532	2 d	48,369	1	—		—		79,042	1
49,16	1	49,194	3	49,033	3	79,46	1	79,434	2	79,284	1
—		49,341	2	49,196	2	79,85	2	79,824	5	79,682	4
—		49,518	2	49,366	2	80,60	2	80,584	5	80,449	5
49,95	1	49,948	1	—		80,70	2	—		80,563	2
51,00	1	50,982	3	50,822	3	81,40	4	81,373	6	81,224	9
51,56	2	51,581	5	51,428	5	83,40	3	83,370	6	83,237	10
52,15	2	52,161	5	51,998	3 } d	83,68	1	83,626	3	83,489	4
—		—		52,058	2 } d	—		83,778	3	83,634	4
—		53,227	1	53,066	1	85,41	3	85,381	6	85,246	7
53,66	3	53,652	6 d	53,510	7	—		—		85,749	1
55,12	3	55,140	6 d	54,994	6	86,56	2	86,584	4	86,441	3 va
—		—		55,155	3	87,50	2	87,486	6	87,305	4 } d
55,96	1	55,997	2	55,839	3	—		—		87,371	3-4 } d
—		56,483	1	56,339	2	87,73	3	87,725	3	87,571	3
57,05	1	57,047	4	56,901	4	88,73	1	88,737	2	88,592	2
58,40	1	58,406	4 d	58,253	4	89,02	2	89,004	5	88,860	6
58,90	1	58,903	5 d	Fe ?		89,11	1	89,126	4	89,006	3
—		59,476	!	59,314	1	89,93	1	89,898	3	89,747	3
60,36	1	—		—		89,99	1	—		89,853	3
60,64	1	60,614	5	60,473	4	90,66	2	90,620	4	90,474	3
60,88	1	—		—		91,15	2	91,091	4	90,950	4
61,45	1	—		—		92,02	1	—		—	
61,56	1	61,565	2	61,423	2	92,26	1	92,239	3	92,089	3
62,39	2	62,369	5	62,229	5	92,89	1	92,869	6 d	92,723	4
63,10	2	63,076	6	62,949	3	93,47	1	—		93,293	3
64,10	1	64,057	3	63,913	3	94,14	2	94,114	6 d	93,963	5
65,06	1	65,048	3	64,910	3	95,31	1	—		—	
65,32	1	65,293	3	65,167	3	95,61	1	—		95,453	1
66,69	1	66,637	5 d	66,508	3	95,98	1	95,967	1	—	
67,06	1	—		66,915	1	99,15	2	99,148	5	98,991	4
67,44	2	67,421	5	67,290	5	—		99,535	1	99,384	1
68,63	2	68,581	4	68,453	3	99,91	1	99,909	3	99,747	3
69,00	3	68,972	6	68,844	6	4101,06	1	—		—	
70,27	1	70,234	3	70,098	2	01,93	3	4101,946	6 d	4101,775	7
71,01	1	70,996	3	70,852	3 u	02,54	1	02,525	4	02,371	3
71,27	1	71,225	4	71,081	3 ra	04,60	1	04,589	4	04,431	3
—		—		71,355	2	—		05,149	6	05,00	6 va
71,96	3 (Fe ?)	72,001	6	Fe ?		05,66	2	—		—	
73,10	2	73,064	5	72,299	6	06,30	1	06,298	4	06,137	3

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
4107,05 2	4107,047 4	4106,881 5 R	4140,66 1	4140,663 2	4140,514 1
07,59 3	07,588 6 d	07,425 7 ra	40,94 1	40,891 3	40,752 2
07,96 1	07,951 3	07,795 3	—	42,192 1	42,042 1
08,40 1	08,409 3	08,256 3	42,57 3	42,550 6	42,394 7
08,89 1	08,884 2	08,728 2	42,99 2	42,961 4	42,823 3
09,71 1	09,704 3	09,548 3	44,67 3	44,649 5	44,490 6
—	09,958 3	Fe	45,16 4	45,138 6	44,992 6
—	—	10,028 1	46,39 3	46,382 6	46,233 6
10,54 3	10,547 6	10,383 5	—	—	46,487 1
11,02 2	10,994 4	10,841 3	—	—	46,697 1
11,56 3	11,553 6	11,40 5 u	—	—	47,067 1
12,10 1	12,075 3	11,926 2	48,34 1	48,309 4	48,164 2
—	13,698 1	13,553 1	49,05 2	49,044 5	48,904 4
13,89 2	13,890 5	13,727 4	50,11 10	50,106 1	49,939 10 R
14,30 1	14,304 3	14,144 2	51,10 3	51,055 6	50,913 5
15,07 1	—	—	52,17 4	52,168 6	51,975 8
15,51 3	15,537 6	15,376 7	53,13 1	53,073 6	52,933 2
17,14 2	17,180 5	17,013 5	53,31 2	53,273 2	53,133 4
17,44 2	17,424 5	17,292 4	—	—	53,408 1
17,73 2	17,740 5	17,587 5	54,11 1	54,062 5	Fe
—	—	17,996 2	—	—	54,046 2 u
18,30 4	18,294 6	18,146 7 u	55,42 1	55,378 3	55,227 2
19,16 2	19,164 5	19,014 4	55,71 2	55,783 4	55,535 3
19,99 8 d?	19,993 6	19,792 4 } d	56,15 1	—	—
—	—	19,890 5 } d	57,75 1	—	—
21,00 3	20,974 6	20,835 6	58,25 1	—	—
21,75 1	21,775 2	21,598 1	59,20 3	59,181 6	59,036 5
23,40 2	23,390 6	23,237 5	60,32 2	60,305 4	60,114 2
23,68 2	23,648 5	23,493 6	—	—	60,181 2-3*)
24,03 4	24,021 6	23,875 8	61,34 2	61,322 5	61,172 3
24,98 3	24,945 6	24,797 6	62,00 1	61,963 1	61,792 1
25,60 1	25,594 1	—	62,13 1	62,095 2	61,946 1
25,90 1	25,938 3	25,781 2	62,46 1	62,423 3	62,297 2
26,80 1	26,810 3	26,658 3	62,80 1	62,785 5	62,632 4
27,52 4	27,512 6	27,371 9	63,05 1	63,025 1	—
27,90 2	27,898 5	27,752 6	63,70 3	63,681 6	63,527 4
28,21 2	28,212 4	28,067 4	64,16 1	64,132 1	63,982 1
28,43 2	28,509 4	28,364 4	64,45 1	—	—
29,30 2	29,328 4	29,177 2	64,71 1	—	—
30,88 3	30,859 6	30,707 6	64,96 1	—	—
31,27 3	31,251 6	31,097 5	65,29 1	—	—
—	32,014 2	31,86 1 u	65,78 5	65,760 6	65,606 9
32,50 1	32,473 4	32,318 3	66,00 1	—	65,854 2
32,70 1	32,778 3	32,630 3	66,38 1	66,353 2	66,203 2
33,98 8	34,012 6	33,801 10	66,84 2	66,813 5	66,655 3
—	35,261 1	—	67,06 3	67,038 6	66,882 6
35,59 3	35,583 6	35,427 4	—	67,741 2	67,581 2
36,04 1	36,046 3	35,89 2 u	67,98 2	67,959 5	67,809 4
37,05 1	37,053 3	36,899 2	—	—	69,775 3
37,63 2	37,606 3	37,473 4	70,02 5	70,054 6	69,880 6
37,81 4	37,788 6	37,644 9	71,24 1	71,201 2	71,041 1
38,25 2	38,253 5	38,102 3	71,59 1	71,552 3	71,389 2
38,51 2	38,492 5	38,356 3	72,30 1	72,316 5	72,157 1
39,60 1	39,581 3	39,437 1	—	74,095 2	—
39,98 1	39,959 2	39,822 1			

*) 2 Linien nicht R.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
—	—	4174,396 2	—	4219,539 2	Fe
4174,64 2	4174,632 4	74,477 3	4219,87 1	19,867 2	4219,704 2
75,40 1	75,400 4	75,236 3	—	20,340 1	20,184 1
76,15 1	—	—	—	20,716 1	20,496 2 u
76,25 1	76,248 4	76,082 3	20,95 1	20,936 2	20,769 2
76,87 2	76,880 5	76,706 5	21,35 1	—	21,171 3
78,32 1	—	—	—	21,717 3	21,630 1 u
79,27 1	79,253 2	79,080 2	—	21,910 1	—
79,46 1	79,463 3	79,291 2	22,78 10	22,742 1	22,604 10
81,28 2	81,253 6	81,081 5	24,05 1	24,053 6	23,884 4
82,43 1	82,385 2	82,221 1	24,80 1	24,728 5	24,558 2
83,37 1	—	—	25,90 1	25,899 3	—
85,50 3	85,506 6	85,334 5	—	26,895 2	Ca ?
86,78 10	86,760 6	86,598 10	—	27,558 3	Fe ?
87,48 3	87,490 6	87,324 6	27,90 3	27,899 3	27,748 7
88,55 1	—	—	28,45 1	28,450 6	28,298 3
89,35 1	89,366 2	89,187 2	—	28,994 3	28,826 1
89,80 1	89,816 3	89,640 2	30,30 1	30,298 1	30,121 1
90,83 2	90,780 5	90,621 5	30,70 1	30,713 3	30,552 2
91,24 1	91,204 2	91,032 2	31,91 2	31,914 1	31,749 5
91,56 1	91,523 2	91,353 2	32,24 2	32,204 6	32,050 4
92,95 1	—	92,761 2	32,74 2	32,723 4	32,561 4
93,25 4	93,250 6	93,105 7	33,37 1	33,350 4	33,197 3
93,45 3	93,448 5	93,284 6	—	34,116 2	33,962 2
94,04 3	94,036 6	93,874 5	34,37 2	34,361 5	34,213 2
95,05 2	95,085 5	94,908 4	34,89 1	34,979 3	34,731 2
—	95,452 1	95,278 1	—	36,167 5	36,021 4
95,99 1	96,000 3	95,821 3	36,52 1	36,495 3	36,356 4
96,49 4	96,499 6	96,338 8	37,30 1	37,349 2	37,205 1
96,71 1	—	—	37,98 1	37,953 2	37,799 2
97,24 1	—	—	—	38,696 2	38,560 1
97,69 2	97,695 3	97,515 3	—	39,185 1	—
97,82 2	97,849 4	97,671 4	—	39,820 6	39,656 3
98,15 2	98,176 5	98,000 5	40,09 8	40,050 3	39,909 9
98,57 1	98,606 4	98,433 4	40,75 1	—	40,585 2
98,84 5	98,838 6	98,722 5	41,57 1	41,561 1	41,407 2
4201,41 3	4201,423 5	4201,241 4	—	41,799 5	41,747 1
—	—	01,324 2	42,16 1	42,151 6	42,012 4
03,10 5	03,001 6	02,947 8	42,43 1	—	—
03,68 1	03,674 2	03,507 2	42,89 4	42,873 1	42,726 7
04,93 1	04,918 3	04,737 3 R	—	43,455 2	—
05,33 1	05,329 2	05,160 2	43,94 1	43,888 1	43,763 3 R
06,00 1	05,970 1	05,796 2	44,70 1	44,719 1	—
06,07 1	06,065 2	05,891 2	45,10 1	45,075 2	44,919 1
07,00 1	06,996 2	06,830 2	—	45,698 1	45,534 1
—	08,391 1	08,244 1 u	46,08 5	46,107 6	45,881 5 } d
08,57 1	08,607 1	08,437 2	—	—	45,975 6 } d
—	—	09,206 2	46,55 1	46,541 3	46,402 2
09,56 2	09,578 6	09,409 4 va	46,87 3	46,872 6	46,719 7
10,17 1	10,174 3	09,995 3	—	47,608 3	Fe ?
13,23 1	13,207 4	13,035 3 v	48,24 1	48,262 3	48,096 2
14,20 3	14,206 6	14,040 5—6	48,79 8	48,829 6	48,672 8
—	14,853 1	—	—	49,638 1	—
17,40 1	17,406 1	17,226 1	—	49,824 1	—
17,74 3	17,753 6	17,590 6	—	50,839 3	50,651 1

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
—		4250,983	2	Fe?		4291,08	1	4291,030	1	4290,896	1
—		51,534	1	4251,367	1	—		91,704	1	—	
4251,75	1	51,764	3	51,605	2	92,77	2	92,743	5	92,585	4
52,02	1	52,023	3	51,861	3	92,95	2	92,922	5	92,768	4
53,50	3	53,513	6	53,369	6	—		93,052	2	92,904	1
54,85	1	54,902	2	54,732	3 R	93,29	1	—		93,133	2
55,06	1	55,069	2	54,905	2	94,95	2	94,885	3	94,756	3
55,51	1	55,538	3	55,359	2	—		95,024	2	94,901	1
55,91	3	55,945	6	55,787	8	96,23	3	96,202	5	96,074	6
—		56,173	3	55,993	4	96,52	1	96,515	3	96,375	3
56,30	3	56,318	5	56,159	5	96,88	10	96,801	6	96,680	9
57,26	2	57,292	4	57,121	4	—		—		96,784	7
58,50	1	58,573	2	58,39	2	—		99,236	3	99,095	3
58,85	1	58,875	2	58,703	1	99,52	3	99,487	6	99,364	6
59,20	1	59,233	2	59,073	1	4300,50	5	4300,451	6	4300,333	8
59,89	2	59,926	4	59,749	4	01,00	2	01,000	3	00,864	3
—		—		60,212	1	01,68	1	—		Ca?	
—		60,709	1	Fe?		03,70?	1	02,791	4	02,656	3
61,31	2	61,339	3	61,166	3	04,44	2	04,427	4	04,279	3
62,95	1	—		—		04,88	2	04,861	4	04,723	4
63,60	3	63,600	5	63,428	4	05,29	3	05,273	5	05,142	6
64,12	2	64,115	3	63,945	2	—		05,751	2	05,609	2
64,52	2	64,544	5	64,373	3	06,89	5	06,845	6	06,725	8
64,83	1	—		—		—		—		09,583	3
65,85	1	65,870	2	65,697	1	09,89	5	09,887	6	09,742	7
66,1	1 br	66,088	2	Mn?		10,55	1	10,532	1	10,392	4
—		66,242	1	66,072	1 u	10,85	3	10,854	5	10,701	5
67,36	2	67,394	3	67,221	3	11,74	3	11,732	5	11,594	4
—		68,007	1	Fe?		12,72	1	—		—	
68,45	2	68,472	3	68,304	2	13,02	1	—		—	
69,40	3	69,425	5	69,254	4	13,26	2	13,255	2	13,107	2
70,34	4	70,347	6	70,193	6	13,75	1	13,748	1	13,596	1
70,89	3	70,884	6	70,720	6	14,64	1	14,622	1	14,473	1
71,91	3	—		—		15,11	1	15,091	2	14,936	2
73,60	3	73,605	5	73,445	3	15,54	2	15,561	3	15,411	3
75,66	4	75,731	5	75,566	4	15,81	1	15,830	2	15,686	2
77,83	1	77,856	1	77,685	1	16,13	1	—		—	
78,39	2	78,423	3	78,251	2	16,55	1	—		—	
79,01	3	79,017	6	78,867	5	17,47	2	17,484	5	17,332	4
80,30	3	80,303	5	80,142	4	18,13	2	18,153	3	17,986	2
—		—		80,997	3	—		18,796	2	Ca?	
81,29	2	81,316	5	81,157	3	19,21	1	19,232	2	—	
82,08	1	82,082	1	81,916	1	19,80	1	—		—	
83,16	2	—		—		20,89	4	20,870	6	20,726	8
83,70	1	83,722	3	83,555	2	21,42	1	21,412	3	21,255	2
85,52	4	85,526	6	85,370	6	21,70	1	—		—	
86,65	1	—		—		22,29	1	—		—	
87,10	1	87,079	1	86,920	5	22,96	1	22,954	2	22,794	2
—		87,299	1	—		24,25	1	—		—	
87,76	1	87,771	1	87,616	1	—		—		24,596	3
88,80	3	88,813	6	88,670	1	24,79	[illegible]	—		—	
—		89,619	5	89,457	5	24,97	2	24,951	5	24,790	5
90,07	4	90,154	6	89,933	9	26,65	1	—		—	
—		—		90,433	2	26,98	2	26,983	3	26,828	3
90,77	1	90,761	2	90,596	2	30,10	1	30,098	1	29,935	1

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
4330,60	4	4330,601	6	4330,446	6
31,12	1	—		—	
31,93	3	31,919	5	31,762	4
32,10	1	—		—	
32,86	4	32,863	6	32,710	5
33,55	1	—		—	
—		33,926	1	—	
34,43	1	—		—	
—		35,034	2	34,869	3
35,61	2	35,657	2	35,482	2
36,41	4	36,425	6	36,253	6
—		37,575	2	—	
37,96	10	37,946	6	37,776	9
39,50	5	39,480	6	39,317	6
39,84	1	—		—	
40,70	2	40,726	3	40,555	2
42,30	2	42,322	3	42,143	3
42,63	2	42,632	3	42,484	3
—		42,876	1	—	
43,70	1	—		43,562	3
44,01	1	44,041	2	43,872	2
44,44	1	44,469	2	44,303	3
44,64	2	—		—	
45,06	1	45,098	1	44,923	1
45,60	1	45,635	5	45,461	2
46,08	3	46,136	5	45,960	5
46,57	2	46,608	3	46,430	3
47,80	2	47,777	3	47,599	3
—		47,877	3	47,703	1
48,35	2	48,370	2	48,190	3
—		48,498	2	48,327	2
48,72	1	48,760	1	48,594	1 u
49,55	1	—		—	
49,95	6	49,956	6	49,788	8
50,70	1	50,668	2	50,501	3
51,25	1	—		—	
52,89	2	—		Fe?	
—		53,29	4	—	
53,60	2	53,545	3	53,369	5
—		53,666	2	53,500	3
54,05	1	54,029	2	53,865	2
54,62	1	54,589	1	—	
55,05	1	55,030	1	54,876	3 v
55,60	1	55,610	2	55,425	2
56,94	1	56,938	2	56,751	3
57,15	1	57,135	1	56,955	1
58,08	1	58,085	3	57,907	3
59,25	2	59,249	4	59,070	4
59,79	1	—		—	
60,35	2	60,352	3	60,172	4
60,64	2	60,606	3	60,441	3 va
61,54	1	61,540	2	61,358	3
61,84	2	61,829	5	61,655	6
62,60	1	—		—	
63,26	1	—		—	

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.	
4363,60	1	4363,573	1	4363,372	1
64,31	1	64,299	2	64,121	2
64,82	1	64,807	6	64,659	3
65,53	1	—		—	
65,72	1	65,696	2	65,517	2
67,15	1	67,182	4	67,001	4
67,48	1	67,497	2	67,311	2
67,73	2	67,735	4	67,570	5 Fe?
68,40	2	68,411	4	68,231	4
69,06	2	—		—	
69,41	2	69,422	4	69,242	4
70,84	1	70,834	1	—	
71,45	2	—		—	
71,75	1	—		—	
72,03	1	—		—	
72,58	2	72,581	3	72,400	4
72,85	1	—		—	
73,41	2	73,401	3	73,219	3
74,00	5	73,990	6	73,819	6
75,34	2	75,357	3	75,176	3
76,09	8	76,000	6	75,93	8*)
77,02	1	77,038	1	76,87	1 u
78,71	1	78,719	1	—	
78,96	1	—		—	
79,25	1	—		—	
80,25	3	80,238	4	80,062	3
80,50	1	—		—	
80,89	1	—		—	
—		81,355	1	—	
81,96	2	81,970	3	81,781	4
82,32	10	82,334	6	82,173	8
—		83,756	3	Fe?	
—		83,852	2	—	
—		—		84,354	2
84,60	1	—		—	
85,17	1	—		—	
85,48	1	—		—	
85,65	1	—		—	
86,53	2	86,536	3	86,372	3
—		—		86,703	5 Ce?
87,22	1	—		87,063	3
87,67	1	—		—	
88,16	3	88,188	5	88,010	6
89,28	1	—		—	
90,45	3	90,448	5	90,281	4
90,75	1	—		—	
91,00	1	—		—	
91,49	1	—		—	
91,83	8	91,804	6	91,668	8
92,60	1	—		—	
92,86	1	—		—	
93,37	3	93,357	5	93,192	4
93,72	1	—		—	
94,48	1	—		—	

*) mit Fe = 4375 . 935 zusammenfallend.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.	Exner und Haschek	Bakowski	Klein I. A.
4394,95 3	4394,974 4	4394,782 3	4439,40 2	4439,412 3	4439,247 3
95,90 1	—	95,73 1 u	39,66 1	—	—
96,22 1	—	96,028 2	40,29 1	—	—
96,34 1	—	—	41,05 3	41,058 5	40,885 4
96,76 2	96,767 3	96,585 3 R	41,79 1	41,790 1	41,62 1 u
97,43 3	97,454 2	97,281 2	42,59 1	—	—
98,05 1	98,038 1	97,856 2	43,91 3	43,918 5	43,752 4
98,95 3	98,963 6	98,789 5	44,52 5	44,554 6	44,397 6
99,39 4	99,365 6	99,205 6	44,88 8	44,861 6	44,703 6
99,67 1	—	—	46,30 2	46,329 2	46,157 2
4400,31 1	4400,337 2	4400,150 1	—	—	46,612 1
00,70 2	00,714 4	00,542 3	—	—	46,919 1
01,03 2	01,040 3	00,872 3	47,81 1	—	Fe
01,67 1	—	01,517 2	49,49 8	49,480 6	49,335 9
02,15 1	02,172 1	02,000 1	49,77 2	—	49,636 3
03,24 1	03,228 1	03,057 2	50,92 8	50,889 6	50,735 7
03,47 1	03,473 3	03,304 3	51,75 1	—	—
03,73 1	03,744 1	—	52,72 2	52,72 2	52,560 2 va
—	05,476 2	—	53,33 2	53,344 2	53,160 2
05,65 2	05,641 3	05,473 4	55,10 2	55,162 3	54,988 3
07,45 3	07,439 5	07,280 4	55,83 2	55,826 3	55,654 3
09,02 2	09,043 3	08,864 3 u	56,05 1	—	—
09,46 1	—	—	56,71 1	—	—
10,84 8 d	10,876 6	10,645 5 } d	57,96 1	57,941 2	57,768 2
—	—	10,763 4 }	58,75 1	—	—
11,85 1	11,869 2	11,687 1	60,40 10	60,343 6	60,212 10
12,20 2	12,191 4	12,023 4	61,31 5	61,297 6	61,138 6
13,36 2	13,374 4	13,198 3	62,19 1	—	—
13,96 2	13,983 3	13,808 2	62,46 1	—	—
17,05 3	17,076 6	16,907 4	63,39 5	—	—
18,12 1	18,086 6	Ce?	63,59 5	63,570 6	63,411 6
18,50 1	—	—	64,05 1	—	63,87 1 u
—	18,612 3	—	64,35 2	64,339 3	64,176 4
18,92 8	—	18,782 7	64,86 3	64,858 4	64,702 4 va
19,45 2	—	19,297 3	65,60 1	65,602 2	65,438 2
20,05 1	—	—	67,25 1	—	67,075 1
20,57 1	—	—	67,50 1	—	67,307 2
21,30 1	—	—	67,71 4	67,694 2	67,537 5
21,50 1	—	—	68,20 1	—	68,023 2 u
22,28 1	—	—	69,35 1	—	—
23,60 2	23,548 5	23,447 3	70,05 1	—	—
23,83 3	—	23,682 5	70,74 1	—	—
24,48 1	24,486 1	24,318 1	71,41 8	71,376 6	71,240 10
27,25 4	27,245 6	27,075 5	71,82 1	71,779 3	71,640 2
28,10 4	28,093 6	27,922 6	72,27 1	—	—
28,50 4	—	—	72,87 4	72,867 6	72,716 6
—	28,605 6	28,441 5	73,84 1	—	—
29,43 8	29,412 6	29,272 7	74,89 2	74,866 4	74,701 3
30,18 2	30,167 3	30,000 2	75,50 1	—	—
32,51 1	—	—	77,38 1	77,364 2	—
32,90 2	32,900 2	32,722 2	77,78 1	—	—
33,12 1	33,088 2	32,916 2	78,15 1	—	—
33,90 2	33,892 2	33,724 2 v	79,52 10	79,536 6	79,357 8
36,38 1	36,374 1	36,213 2 v	80,15 1	—	—
37,78 2	37,790 3	37,614 4	82,09 1	—	—

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.			Exner und Haschek		Bakowski		Klein I. A.		
4483,00	1	—		—			4517,26	1	—		—		
83,54	1	4483,528	3	4483,357	2		18,16	1	4518,201	1	4518,021	3	
84,06	4	84,043	6	83,900	7		18,44	1	—		18,280	1	
84,98	3	84,990	6	84,818	4		19,74	2	19,774	5	19,598	4	
85,68	2	85,662	4	85,517	3		20,57	1	20,597	1	20,410	0	
86,59	1	—		—			—		—		20,827	2	u
87,06	10	87,063	6	86,909	9		21,3	1 br	—		—		
88,06	1	—		—			22,15	1	—		21,961	3	
88,95	1	88,981	2	88,812	2		22,26	1	22,254	2	22,084	2	
89,68	1	89,697	1	89,533	1		—		—		22,583	1	
90,65	1	—		90,48	1	u	23,25	8	23,244	6	23,082	8	
91,50	1	91,481	1	—			24,17	1	—		—		
92,53	1	—		—			24,75	1	24,770	1	24,590	1	
93,15	1	93,118	2	92,97	2	u	25,02	1	25,024	1	—		
93,42	1	93,397	2	—			26,60	1	26,531	1	26,354	2	u
93,63	1	—		93,46	2	u	27,51	10	27,509	6	27,354	9	ra
94,41	3	94,397	5	94,226	4		28,12	1	28,123	2	27,961	1	
95,55	3	95,559	5	95,389	4		28,64	10	28,634	6	28,479	8	
96,41	3	96,401	5	96,236	4	u	29,41	1	—		—		
97,80	1	—		97,624	2		30,06	1	30,081	2	29,915	2	
98,02	1	98,011	6	97,849	5		30,98	1	30,999	1	—		
99,411	1	—		—			31,45	1	31,475	1	31,33	1	u
99,70	1	—		99,52	1	u	31,79	1	31,808	1	—		
99,95	1	99,932	1	99,754	2		32,18	1	—		32,015	2	
4500,52	2	4500,512	4	4500,344	4		32,64	2	32,669	4	32,498	4	
01,26	1	—		01,102	2		34,38	1	34,393	2	34,227	2	
01,89	1	01,885	2	01,707	1		34,36	1	—		—		
02,98	1	02,001	1	01,84	1	u	34,92	1	—		—		
02,76	1	—		—			35,30	1	—		—		
04,01	1	—		—			35,50	1	—		—		
04,24	1	—		—			36,33	1	—		—		
05,29	1	—		05,122	2		36,79	1	36,841	2	36,648	1	u
05,76	1	—		05,589	1		37,06	2	37,068	4	36,893	4	
06,05	1	06,945	1	—			38,06	2	38,051	4	37,878	3	
06,59	2	06,585	1	06,416	4		38,60	1	—		—		
06,80	1	—		—			39,23	2	39,252	4	39,076	4	
07,20	1	—		—			39,90	10	39,894	6	39,755	9	
07,95	1	07,931	1	07,756	1		40,81	1	—		40,630	2	
08,26	2	08,256	4	08,084	4		41,75	1	—		—		
08,90	1	08,904	2	08,732	2		41,93	1	—		—		
09,34	2	09,340	5	09,176	4	R	42,24	1	—		—		
—		10,341	2	10,171	2		43,09	1	—		—		
11,09	1	11,094	3	10,924	1		43,82	1	—		—		
14,24	1	—		14,058	1		45,12	3	45,128	6	44,961	5	
14,62	1	14,630	1	14,455	1		45,60	1	—		45,46	5	
16,01	2	16,036	6	15,855	4		46,08	1	46,044	2	45,878	2	
16,45	1	16,466	2	—			46,21	2	—		46,066	2	

Verunreinigungen.

Tabelle 5.

Element	Klein in Ce	Quincke in Au	Frings in Ag	Krebs in Co	Holtz in Ca	Burns in Fe	Hasbach in Cu	Grünter in Al
Al	3082,159	150	163					162
	92,714	710	715					720
Au	2427,961	978	960					
Ca	3968,470			470	479	472		470
	4226,728		732	730	728			
	4302,524		527	524	528			
	4318,640			645	645			
Co	4092,395			396				
Cu	3457,850			850			856	
	3530,379			380			388	
	3594,028						025	
	3635,916			918			923	

Tabelle 6.

Element	Klein	Burns	Viefhaus	Element	Klein	Burns	Viefhaus
Fe	3091,582	581	582	Fe	3719,933	938	933
	3451,630	618	633		3722,565	565	564
	3475,457	454	454		3733,323	319	318
	3476,708	705	698		3898,017	013	017
	3490,582	577	577		4135,427	431	—
	3618,773	769	768		4143,420	420	—
	3621,461	463	466		4415,128	127	—
	3631,468	464	462		4528,623	624	—

Tabelle 7.

Element	Klein in Ce	Burns in Fe	Krebs in Co	Hamm in Ni	Fuchs in Mn	Nacken in Mg	Puhlmann in Mo
Mg	2795,540	542				545	
	2802,708		713	716		718	
	2852,128		126			128	
Mn	2798,270	268	270	274	273		
	2801,080	082	080	079	076		
	3547,794				792		
Mo	3614,249						252
Ni	3446,263	262	262	263			
	3461,659	656	660	660			
	3515,056	056	055	057			
	3619,396	392	391	391			
	4470,487		486	485			
Nd	3637,749						
Pb	3683,469						
Pr	3994,800						

Tabelle 8.

Element	Klein in Ce	Quincke in Au	Puhlmann in Mo	Krebs in Co	Bachem in Zr	Ludwig in V
Si	2514,323	325	322	319		
	16,121	123	121	116		
	19,208	211	212	216		
	24,120	115				
	2881,583	592	585	581		
V	4496,057					058
Zr	3481,155				153	

Literatur.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, II, V u. VI.

2) J. Lang, Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.**

3) C. E. St. John und H. D. Babcock, Studium des Poleffekts im Eisenbogen. Astrophys. Journ. **42.**

4) L. Grebe, Über den Einfluß der Temperatur auf eine Rowlandsche Gitteraufstellung. Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.**

5) Eder u. Valenta, Wiener Ber. 1910, 531.

6) E. Paulson, Constant differences in linespektra. Astrophys. Journ. **40.** 1914.

7) F. L. Cooper, Measurements of Wave-Length of the Spark Spektra of Chromium and Calcium: Also the Arc-Spektra of Cerium and Thorium. Astrophys. Journ. **29.** 329.

8) F. L. Cooper, Errors in wave-length, published by Cooper in this Journal. Astrophys. Journ. **30.** 1909.

9) Exner und Haschek, Die Spektra der Elemente bei normalem Druck, Bd. II, 1911.

10) A. Bakowski, Das Bogenspektrum des Cer. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4.** 1908. 74.

11) O. Holtz, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Kalziums nach den internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913.

12) M. Quincke, Das Bogenspektrum von Gold nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 1915.

13) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913.

14) A. Krebs, Das Bogenspektrum des Kobalt, gemessen nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 1916.

15) J. Frings, Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1914.

16) K. Hasbach, Das Bogen- und Funkenspektrum des Kupfers nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.**

17) R. Arnolds, Das Bogen- und Funkenspektrum des Zinn in I. A. Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.**

18) H. Viefhaus, Ein Beitrag zur Bestimmung tertiärer Normalen der Gegend $\lambda = 2987-4118$ in dem Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.**

19) A. Bachem, Das Bogenspektrum des Zirkons. Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.**

20) Laufenberg, Das Bogenspektrum des Cer. Diss. Bonn 1911.

21) W. Ludwig, Messungen im kurzwelligen Teil des Vanadiumbogenspektrums. Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 1917.

Das Bogenspektrum des Zirkons, gemessen nach internationalen Normalen.

Von

Wilhelm Vahle.

Mit einer Figur im Text.

Einleitung.

Das auf die rote Cadmiumlinie neu gegründete System von internationalen Eisennormalen, das dem alten Rowlandschen System an Genauigkeit weit überlegen ist, hat eine Neuausmessung der Spektra sämtlicher Elemente erforderlich gemacht. Ein großer Teil der gewaltigen Arbeit ist bereits im Bonner physikalischen Institut mit seinen vorzüglichen Hilfsmitteln ausgeführt worden. Jedoch es bleibt noch viel zu tun übrig. Denn, um ein möglichst genaues Endergebnis sicherzustellen, d. h. es von subjektiven Beobachtungsfehlern und zufälligen Versuchsanordnungen unabhängig zu machen, ist es wünschenswert, daß Untersuchungen an einem Element von verschiedenen Beobachtern durchgeführt werden. Auf gütige Anregung des Herrn Geheimen Regierungsrates Professor Dr. H. Kayser habe ich es unternommen, die Ausmessung des Zirkonspektrums nach internationalen Normalen zu wiederholen.

Alle früheren über das Zirkonspektrum erschienenen Arbeiten hat H. Kayser in seinem Handbuche der Spektroskopie[1]) zusammengestellt und ausführlich besprochen. Es erübrigt sich daher, sie an dieser Stelle nochmals aufzuführen. Nur auf die Arbeit von Bachem[2]) werde ich noch näher eingehen, weil seine Ergebnisse ebenfalls auf internationalen Normalen beruhen und daher mit meinen Messungen einen genauen Vergleich gestatten.

Eigene Untersuchungen.

1. Versuchsanordnung und -material.

Die photographischen Aufnahmen des Zirkonspektrums machte ich an einem Rowlandschen Konkavgitter von 787 Furchen pro Millimeter und einem Krümmungsradius von 6,34 m. Die Gitter-

anordnung entspricht der von Abney gegebenen Anweisung; d. h. Gitter und Kassette stehen fest, während der Spalt der einzige bewegliche Teil der Aufstellung ist. Ausführlicheres hierüber findet sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie[3]) und in der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie I. 1903.[4])

Die Justierung erfolgte in der üblichen Weise. Jedoch hielt ich es für angebracht, die von Bachem in seiner Arbeit vertretene Ansicht, daß das dauernde Verstellen der Bogenlampe während der Justierungsaufnahmen eine spätere Verschiebung der Zirkonlinien gegen das Eisenspektrum verhindern soll, noch besonders zu berücksichtigen. Es stellte sich aber dabei heraus, daß durch Anwendung dieses Verfahrens sich die konstanten Verschiebungen nicht in der erwarteten Weise vermeiden ließen. (Vgl. die Arbeit von Laufenberg.) [5])

Das zu verdampfende Zirkonnitrat lieferte die chemische Fabrik E. Merck in Darmstadt. Ich füllte es in eine Kohleröhre von 10 mm äußerem und 5 mm innerem Durchmesser. Auf diese Weise erhielt ich eine Zirkondochtkohle, die recht gleichmäßig abbrannte und einen ruhigen, glänzend weißen Lichtbogen zustande kommen ließ. Fertig ausgebohrte Kohlestifte erhielt ich auf besonderen Wunsch von der Firma Conradty in Nürnberg.

Für die photographischen Aufnahmen verwendete ich feinkörnige Schleußnerplatten von der Größe 5,5 × 50 cm. Im Bereiche des kurzwelligen und grüngelben Teiles des Spektrums genügten die gewöhnlichen und orthochromatischen Platten vollauf den gestellten Anforderungen. Dagegen mußte ich mir für den roten Spektralbereich die gewöhnlichen Gelatine-Emulsionsplatten selbst sensibilisieren. Ich wählte die von Burns[6]) angegebene Lösung, die sich als sehr zuverlässig herausgestellt hat. Das Bad bestand aus:

50 ccm destilliertem Wasser,
50 ,, Alkohol,
6 ,, Ammoniak und
4 ,, Dicyanin (1 : 1000 in Alkohol)

(Über die Technik des Sensibilisierens vgl. die Ausführungen von Klein.[7])

Den größten Teil des Spektrums von $\lambda = 2714$ bis $\lambda = 5658$ photographierte ich in der zweiten Ordnung. Der Rest wurde in der ersten Ordnung aufgenommen, und zwar gestaltete sich das Verfahren bei den roten Aufnahmen derart, daß ich das Vergleichs-

spektrum des Eisens in der zweiten, dagegen das Spektrum des Zirkons in der ersten Ordnung darüber photographierte. Das benutzte Gitter gestattet ohne weiteres das Verfahren, da eine Linie von der Wellenlänge $\lambda/2$ in der zweiten Ordnung genau an dieselbe Stelle fällt wie eine Linie von der Wellenlänge λ in der ersten Ordnung.

Das überlagernde Spektrum anderer Ordnung wurde durch die zwischen Spalt und Bogenlampe angebrachte Glaslinse absorbiert. Über $\lambda = 3200$ schaltete ich außerdem in den Strahlengang noch ein planparalleles Glasgefäß mit einer Kaliumbichromatlösung ein, da Glas für höhere Wellenlängen durchlässig ist. Für den ultravioletten Teil des Spektrums benutzte ich eine Quarzlinse.

An jeder Stellung machte ich mindestens zwei Aufnahmen von verschiedener Belichtungszeit. Die kürzer exponierten Platten gaben mir die starken Linien dünn und scharf, während ich auf den länger belichteten Platten auch die schwächsten Linien erhielt. Die Belichtungszeiten richteten sich nach dem jeweiligen Spektralabschnitt. Sie schwankten zwischen fünf Minuten und sechs Stunden. Die Platten je zweier Stellungen überdeckten sich zur Hälfte.

Um die überaus störenden Cyan- und Kohlebanden im Zirkonspektrum zu beseitigen, machte ich außer auf Kohle noch an den betreffenden Stellen Aufnahmen auf Kupfer.

Besonders bemerken möchte ich noch, daß ich das Vergleichsspektrum mit wenigen Ausnahmen stets zuerst photographierte. Denn dieses Verfahren gestattet, den Abblendeschieber aus der Kassette herauszuziehen, d. h. die Erschütterung der Kassette und die dadurch möglicherweise verursachte Verrückung der Platte auf ein Minimum zu beschränken. Der Gefahr derartiger Verschiebungen mechanischen Ursprungs suchte ich aber endgültig dadurch zu begegnen, daß ich gleichzeitig im Zirkonbogen etwas Eisen mitverdampfte. In den meisten Fällen war das nicht einmal nötig; denn die Kohle enthielt an sich schon Eisen in genügender Menge. Die so erhaltenen Eisenverunreinigungen, die natürlich mit den Zirkonlinien im Falle einer Verschiebung um den gleichen Betrag mit verschoben sein müssen, lassen ohne weiteres eine Bestimmung der Größe der Verschiebung zu.

2. Die Versuchsbedingungen.

Die eben genannte Art von Verschiebungen könnte man scheinbare nennen; denn wirkliche Änderungen der Wellenlängen sind

variablen Versuchsbedingungen zuzuschreiben, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben.[8 9]) (Doppler- und Zeeman-Effekt kommen hier nicht in Betracht.) Deshalb erschien es mir von größter Bedeutung, von vornherein die Versuchsbedingungen festzulegen und während der Untersuchung genau zu beachten. Ich hielt mich im großen und ganzen an die vom letzten Kongreß der Intern. Union für Sonnenforschung in Bonn 1913 getroffenen Vereinbarungen.[10])

Als Eisenelektroden benutzte ich runde Eisenstäbe von 5 bis 6 mm Durchmesser. Die Zirkonnitratsäule in der Kohleröhre hatte, wie schon erwähnt, ebenfalls einen Durchmesser von 5 mm, während der als Kathode dienende massive Kohlestab einen solchen von 10 mm aufwies. Alle Aufnahmen machte ich bei gewöhnlichem Atmosphärendruck. Den Strom entnahm ich einer Akkumulatorenbatterie; und zwar betrug die Stromstärke 4 bis 6 Amp., die Spannung 150 Volt. Die Länge des Bogens schwankte zwischen 8 bis 10 mm. Einen kürzeren Bogen konnte ich nicht wählen, weil sich vor dem Spalte ein sogen. „Schwalbenschwanz“ befand, der die Pole abzublenden hatte, in der Hauptsache aber bezweckte, nur Licht aus der Mitte des Bogens durchzulassen.

3. Über das Ausmessen von Spektren und das Eliminieren von Fehlerquellen.

Die Platten wurden auf einer von Geheimrat Kayser angegebenen und von Wolz in Bonn erbauten Teilmaschine ausgemessen. Auf die Bauart der Maschine und das Meßverfahren im einzelnen will ich nicht eingehen. Genaue Beschreibung und Anweisung befinden sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. I.

Jede fertige Messung zwischen zwei Eisennormalen stellt das Mittel aus vier Einzelmessungen dar, die aus je einem Hin- und Rückgang gewonnen werden. Jede Linie wird also viermal auf das Fadenkreuz eingestellt. Etwa zehn Umdrehungen werden über jede Normale hinausgedreht, um dann erst wieder den umgekehrten Weg einzuschlagen. Verschwindet der „tote Gang“ durch die doppelsinnige Bewegung des Schlittens schon von selbst, so wird der periodische Fehler dadurch eliminiert, daß nach dem ersten Hin- und Rückgang der Schraubenkopf um 180° gedreht und das Fadenkreuz wieder auf die Linie eingestellt wird. Außerdem wird eine Korrektionskurve der Schraube benutzt. Das Mittel aus je vier Einzelmessungen in Wellenlängen umgerechnet, ist die erste endgültige Messung.

Fehlerquellen, die durch die Eigenart der Maschine bedingt sind, können mithin auf ein Minimum reduziert werden, das nicht mehr ins Gewicht fällt. Bleibt der persönliche Fehler. Da durch wiederholte Messung ein und desselben Intervalls leicht eine Gewöhnung eintritt, man also Gefahr läuft, bei den Einstellungen unbewußt denselben Fehler zu begehen, so habe ich es vorgezogen, ein Intervall zunächst nur einmal fertig zu messen, um nach einer geraumen Zeit von etwa zwei bis vier Wochen die Messung zu wiederholen. Überstieg nun bei einer scharfen Linie der Fehler die Grenze von 0,005 A.-E., so wurde die Messung ein drittes Mal ausgeführt, aber auch wiederum erst nach Verstreichen einer gewissen Zeit. Nach gewöhnlich zwei Messungen drehte ich die Platte um; d. h. befanden sich früher die höheren Wellenlängen zur linken Hand, so lagen sie jetzt zur rechten. Auch in dieser Lage der Platte führte ich zwei zeitlich voneinander getrennte Messungen aus, nötigenfalls auch eine dritte. Das Mittel aus den vier auf ein und derselben Platte ausgeführten Messungen gab mir den endgültigen Wert der Wellenlänge aber nur für die betreffende Platte gültig. Ein Beispiel füge ich in untenstehender Tabelle 1 bei.

Tabelle 1.

1. Messung (rot links) 6. III. 16	2. Messung (rot links) 28. III. 16	3. Messung (rot rechts) 9. V. 16	4. Messung (rot rechts) 20. V. 16	Mittel	i
λ	λ	λ	λ	λ	
4023,980	,981	,982	,979	,981	4
24,439	,439	,439	,440	,439	3
24,915	,916	,915	,914	,915	4
26,926	,930	,928	,928	,928	1 s
27,203	,205	,205	,202	,204	5
28,949	,950	,950	,948	,949	3
29,682	,681	,682	,680	,681	4
30,035	,037	,037	,034	,036	5
34,087	,088	,088	,086	,087	2
35,889	,889	,889	,890	,889	5

usw.

Es kam mir darauf an, die einzelnen Platten möglichst genau ausgemessen zu haben, um nachher die noch möglichen mechanischen Verschiebungen sicher feststellen zu können. Verschiebungen im spektroskopischen Sinne waren kaum zu erwarten, da ich bestrebt gewesen bin, die Versuchsbedingungen konstant zu erhalten.

Daß zum Teil recht erhebliche Verschiebungen vorhanden waren, hatte ich bereits mit der Lupe feststellen können. Wie die Messung

zeigte, erwiesen sie sich jedesmal innerhalb einer Platte als konstant, d. h. das Zirkonspektrum war um einen bestimmten Betrag gegen das Eisenspektrum verschoben. Es handelte sich also offenbar um Plattenverrückungen oder um Verschiebungen irgendeines anderen mechanischen Ursprungs. Als Beispiel wähle ich zwei Platten, die eine solche Verschiebung unter sich an Hand von Eisenverunreinigungen schon mit der Lupe deutlich erkennen ließen (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Platte 11_1 λ	Platte 11_2 λ	Differenz
3178,085	,076	0,009
81,571	,563	0,008
81,934	,926	0,008
82,860	,851	0,009
91,904	,895	0,009
3204,351	,343	0,008
04,892	,883	0,008
08,309	,302	0,007
12,574	,564	0,010
12,844	,835	0,009
14,187	,178	0,009
usw.	Mittel:	0,0086

Bachem hat ebenfalls derartige Verschiebungen beobachtet. Die hierdurch entstehenden Fehler sucht er fortzuschaffen, indem er zwei übereinstimmende Platten als normal annimmt und die übrigen darauf bezieht. Er sagt wörtlich: „Um die dadurch entstehenden Fehler zu eliminieren, habe ich die Platten, welche keine Verschiebung gegeneinander zeigen, als normal angenommen und die übrigen darauf bezogen." Das Verfahren halte ich für gewagt. Denn, so unwahrscheinlich es auch klingen mag, ist es durchaus nicht der Fall, daß zwei übereinstimmende Platten auch gleichzeitig unverschoben sein müssen, wie ich nachher zeigen werde.

Um zunächst über das ganze Plattenmaterial eine Übersicht zu bekommen, habe ich die konstanten Verschiebungen*) genau ermittelt und zeichnerisch fixiert. Ich ging dabei von einer beliebigen Platte, etwa der Platte 15_1 aus und markierte sie durch einen Nullenkreis auf einem Bogen Millimeterpapier. (Vgl. die Tafel der Verrückungen.) Mit der Platte 15_1 verglich ich dann die Platte 15_2 und

*) Ich gebrauche von jetzt ab den Ausdruck Verrückung = konst. Verschiebung = mech. Verschiebung zum Unterschiede von Verschiebung = Verschiebung spektroskopischer Art.

stellte die gegenseitige Verrückung fest. Sie betrug im Mittel 0,002 A.-E., und zwar waren die Werte der Platte 15_2 um diesen Betrag niedriger als diejenigen der Platte 15_1. Auch diese Platte markierte ich durch einen Nullenkreis. Ich zeichnete ihn zwei Millimeter tiefer als den der Platte 15_1. (In der Ordinatenrichtung bedeutet 1 mm = 0,001 A.-E. Der besseren Übersicht halber habe ich in horizontaler Richtung die Nullenkreise in einem Abstand von 5 mm gezeichnet.) Dann ging ich zur Platte 11_1 über, die 15_1 und 15_2 zur Hälfte überdeckt. Durch Vergleich mit 15_1 stellte ich eine konstante Differenz von 0,004 A.-E. fest. Diese Platte stellte ich wieder in entsprechender Lage durch einen Nullenkreis dar. Zeichnerisch ergab sich nunmehr sofort eine Differenz der Platten 15_2 und 11_1 von 0,006 A.-E., die ich dann auch rechnerisch nachprüfte. Dieses Verfahren setzte ich für sämtliche Platten fort; und es ergab sich das Bild, wie es Fig. 1 zeigt. Die Endintervalle wurden zur Rechnung nicht mit benutzt.

Welche Platten ich als normal annehmen sollte, darüber gab mir die Tafel noch keinen Aufschluß. Man könnte geneigt sein, die Belichtungszeit zu berücksichtigen und sagen, die am kürzesten belichteten Platten haben die größte Wahrscheinlichkeit, mechanisch unverschoben zu sein; denn die Erfahrung hat gezeigt, daß die Verrückung ungefähr proportional der Belichtungszeit zu sein scheint. Hiernach würden die Platten 3a, 4_1, 4_2, 3, 2a, 2b, 1a und 1b, deren Expositionszeit nicht mehr als 5 bis 30 Minuten betrug, im Mittel die ungefähre Normallage bezeichnen. Eine Bürgschaft für Sicherheit geben sie aber nicht.

Sichere Anhaltspunkte gewann ich erst durch Messen von Intervallen zwischen Eisenverunreinigungen, also von Intervallen, die notwendigerweise frei von Verrückungen sein mußten. Drei solcher Normalintervalle habe ich auf möglichst vielen Platten gemessen, und wie die Tabellen 3 bis 5 zeigen, stimmen in der Tat alle Werte gut überein. (Zur Kontrolle habe ich einige Eisenverunreinigungen mit gemessen und die Resultate mit den Messungen von Burns verglichen. [Tabelle 3 bis 5.]) Nach der früher angegebenen Methode zeichnete ich auch diese drei Intervalle durch Nullenkreise in die graphische Darstellung ein. Sie mußten, falls ich hinreichend genau gemessen hatte, in einer horizontalen Geraden zu liegen kommen. Mit einer verschwindend kleinen Differenz des Normalintervalls N_1 gegen die durch N_2 und N_3 bestimmte Gerade war die Forderung mit befriedigender Genauigkeit erfüllt. Die Gerade der Normalintervalle N_1, N_2 und

N_3 gab mir nun die Normallage, auf die ich sämtliche Platten beziehen konnte. Und zwar gestattete mir die zeichnerische Darstellung, die für eine beliebige Platte zu subtrahierende oder zu addierende Größe ohne weiteres abzulesen. Ein Normalintervall hätte zur Bestimmung der Normallage genügt. Ich wählte aber, um sicher zu sein, deren drei. Nach Elimination dieser konstanten Verschiebungen ergab sich nunmehr eine Übereinstimmung aller Platten durch das ganze Spektrum hindurch bei einem maximalen Fehler von $\pm$ 0,002 A.-E.

In der Haupttabelle der Wellenlängen kommen allerdings auch größere Fehler vor. Sie finden sich bei äußerst schwachen und unscharfen Linien, auf die ich nicht mit voller Sicherheit einstellen konnte. Sie wurden natürlich auch zur Berechnung der Verrückungen nicht mit benutzt.

4. Erklärung der Abweichungen zwischen den beiden vorliegenden Messungen im Zirkonspektrum.

Auffallend sind nun die Abweichungen meiner Werte gegen die von Bachem. Sie übersteigen nahezu alle die erlaubte Fehlergrenze und sind durchweg von beträchtlicher Höhe. Messungsfehler können nicht vorliegen. Dagegen sind die beiden schon erwähnten und nach den bisherigen Erfahrungen auftretenden Verschiebungen möglich: Verschiebungen im spektroskopischen Sinne und Verrückungen.

Verschiebungen sind früher schon beobachtet worden und Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen[8]) [9]) [11]). Ja, sie bilden zurzeit das Hauptinteresse der Spektroskopiker. Versuche haben ergeben, daß Änderungen der Stromstärke, der Länge des Bogens und des Außendruckes Linienverschiebungen verursachen können. Ferner ist es auch nicht gleichgültig, welchen Teil der Lichtquelle man benutzt.

Zu der Zeit, als Bachem seine Untersuchungen anstellte, war die Tatsache der Linienverschiebung, hervorgerufen durch schwankende Aufnahmebedingungen, noch nicht bekannt. Da man daher den Versuchsbedingungen weniger Aufmerksamkeit geschenkt haben dürfte, so ist es wahrscheinlich, daß auch Bachem sie nicht konstant erhalten hat, daß er also unter schwankenden und damit auch unter beliebig anderen Bedingungen gearbeitet hat als ich. Mag auch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen mit im Spiele gewesen sein, aber daraus allein die vorhandenen Abweichungen zu erklären, ist nicht gut möglich. Denn wie ein Vergleich der beiden

vorliegenden Messungen zeigt, sind die Differenzen durchweg recht groß, in bestimmten Grenzen gleich, und sie haben, das ist wesentlich, nahezu alle dasselbe Vorzeichen, was für die Annahme eines systematischen Fehlers spricht. Die Differenzen dagegen, die auf variablen Versuchsbedingungen beruhen, sind meistens nicht so groß und allgemein, und zeigen auch nach Lang wie nach anderen Beobachtern einen ganz anderen Charakter. Demnach kommen Verschiebungen im spektroskopischen Sinne kaum in Betracht. Es bleiben deshalb die Verrückungen zur Erklärung der Abweichungen übrig.

Wie ich eingangs schon erwähnte, nahm Bachem, um die Verrückungen zu eliminieren, zwei übereinstimmende Platten als normal an und bezog die übrigen darauf. Wäre also seine Annahme richtig, dann dürften die übereinstimmenden Plattenpaare 7_3 und 7_5 und 11_1 und 9_1 keine Verrückung gegeneinander zeigen. Sie haben aber in Wirklichkeit eine solche von 0,005 A.-E. Und läßt man sogar eine kleine Differenz von nur 0,002 A.-E. zu, so müßten auch nach Bachem die Paare 6_1 und 6_2 und 15_1 und 15_2 übereinstimmen. Sie sind aber um den ansehnlichen Betrag von 0,035 A.-E. gegeneinander mechanisch verschoben. Weitere Beispiele liefert die graphische Darstellung.

Auf den ersten Blick mutet es etwas befremdend an, daß zwei Platten dieselbe Verrückung aufweisen können. Die sonderbare Tatsache wird aber sofort plausibel, wenn man berücksichtigt, daß es sich hier im Grunde genommen um mechanische Veränderungen in der Gitteraufstellung handelt*), die während der Aufnahme erfolgt sind; daß also gleiche Ursachen gleiche Wirkungen haben müssen. Das lehrt in anschaulicher Weise die beigegebene Tafel (Fig. 1). Man sieht, fast alle Verrückungen haben nach den kürzeren Wellenlängen hin stattgefunden. In all diesen Fällen habe ich mit dem Eisenbogen zuerst belichtet, also den Schieber aus der Kassette herausgezogen; d. h., daß die dadurch hervorgerufene Erschütterung der Kassette in derselben Weise gewirkt hat. Nur bei den Platten 6_1 und 6_2 schlug ich, wie ich mich erinnern kann, das umgekehrte Verfahren ein**). Und hier zeigt die Tafel eine Verrückung nach den höheren Wellenlängen hin. Daß nun bei zwei Platten die Verrückungen den gleichen Betrag aufweisen können, ist nicht weiter zu verwundern.

Das wird noch klarer, wenn man die steigende Temperatur des Raumes während der Aufnahme als Ursache der Verrückungen annimmt. Hier beginnen die Linien zu wandern, bis in den Temperatur-

*) Hierüber Genaueres im folgenden Abschnitt.

**) Wie ich bei der Stellung 5 vorgegangen bin, weiß ich mich nicht mehr zu erinnern.

änderungen der Luft ein stationärer Zustand erreicht ist. Waren bei zwei Aufnahmen die Temperaturänderungen im Untersuchungsraume die gleichen, was sehr leicht möglich ist, so werden die Linien auch die gleichen Wege auf beiden Platten zurückgelegt haben.

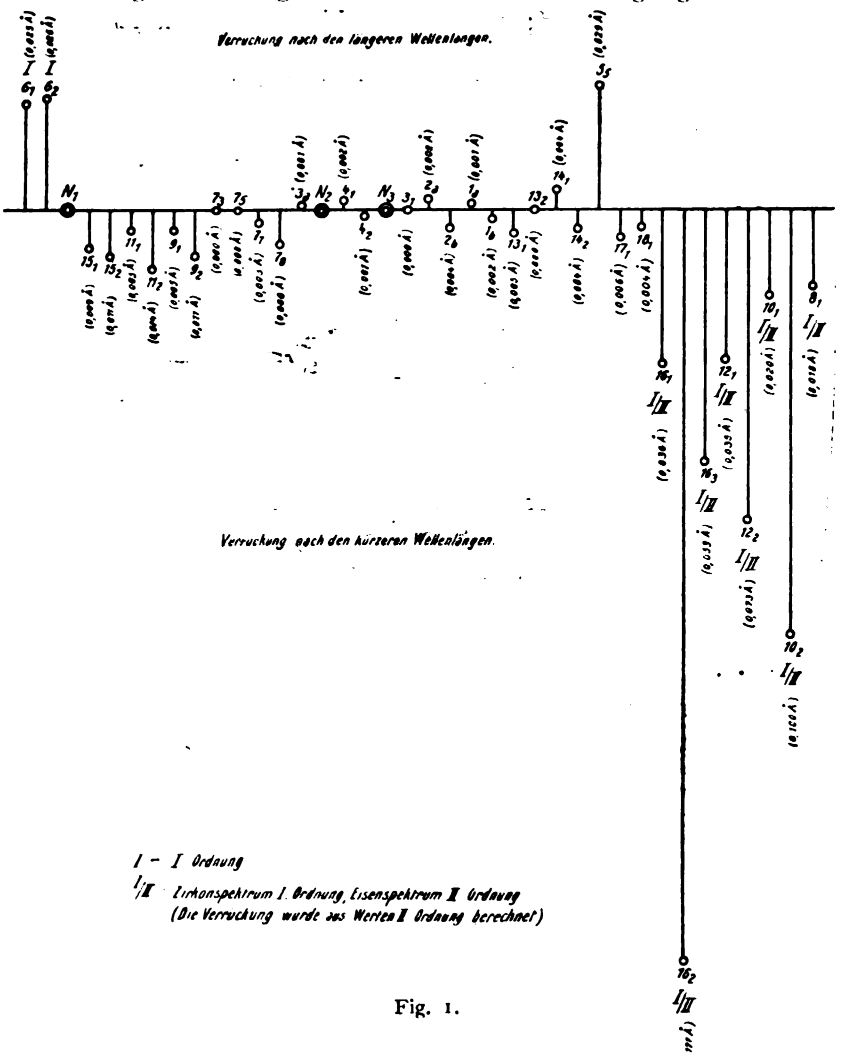


Fig. 1.

Aus diesen Darlegungen allein folgt schon, daß bei Bachems Messungen Verrückungen durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegen. Betrachtet man nun beliebige Differenzenreihen der beiden Messungen von Bachem und mir, so erkennt man auch sogleich das typische Bild der konstanten Verschiebung. Es haben, wie ich

schon sagte, alle Differenzen das gleiche Vorzeichen, und sie sind auch in gewissen Grenzen der Größe nach gleich.

Ich sage in gewissen Grenzen; denn in Wirklichkeit sind die Differenzen unter sich nicht genau gleich. Das mag aber auf kleinen Messungsfehlern beruhen; auch mögen hieran geringen Anteil die verschiedenen Versuchsbedingungen haben.

Ferner sind auch die Differenzen abschnittweise nicht konstant. Sie verschwinden sogar innerhalb der vorgeschriebenen Fehlergrenze von 0,007 A.-E. in einem kleinen Teile der beiden Wertereihen. Ich weiß nun nicht, wie Bachem im einzelnen beim Beziehen der Platten aufeinander vorgegangen ist, ob er für das ganze Spektrum nur zwei übereinstimmende Platten als normal angenommen hat, oder ob er verschiedene im Spektrum verteilte übereinstimmende Platten als Bezugsplatten gewählt hat. Ist letzteres der Fall, so wäre die Ungleichheit einzelner Abschnitte sofort zu erklären. Denn beziehe ich (vgl. die Tafel) in einem Teile des Spektrums die Platten auf das Paar 11_1 und 9_1, in einem anderen Teile die Platten etwa auf das Paar 4_2 und 3_1, so ist schon eine Differenz von 0,005 A.-E. zwischen den beiden Abschnitten gegeben. Auch wenn man nur ein einziges Normalpaar annimmt, so können sich unter Zulassung eines Fehlers von 0,007 A.-E. die Fehler im Verlaufe des Beziehens addieren. Die Abweichungen sind also, wie ich gezeigt habe, in der Hauptsache auf Verrückungen zurückzuführen, die teils mehr, teils weniger eliminiert worden sind.

Solche nicht eliminierten Verrückungen können natürlich zu großen Irrtümern Anlaß geben. So hat Bachem eine ganze Anzahl von Linien gemessen, die er in seiner Tabelle mit der Anmerkung „+ Fe" versehen hat. Darunter versteht er Zirkonlinien, die durch Eisenlinien des Vergleichsspektrums verdeckt sind. Fast alle diese verdeckten Linien stellen Eisenverunreinigungen dar, die im Kohlebogen sehr leicht zu kommen pflegen. Weiter habe ich auf Grund der Verrückungen in Bachems Liste eine Reihe von Linien gefunden, die keine Zirkonlinien sind, sondern anderen Elementen zukommen. Alle Verunreinigungen sind, das ist ja selbstverständlich, mit den Zirkonlinien nach violett hin verschoben.

5. Verrückungen und Vorschläge zu ihrer Umgehung.

Die größten Fehlerquellen sind ohne Zweifel in den Verrückungen zu suchen. Sie erfordern die größte Aufmerksamkeit. Denn auch unter peinlicher Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln pflegen sie

sich stets in der lästigsten Weise bemerkbar zu machen. Wohl hauptsächlich zwei Ursachen kommen in Betracht, auf welche die Verrückungen zurückzuführen sind. Zunächst ist es denkbar, daß durch die Handhabung des Schiebers irgendeine Stoßwirkung die Platte in ihrer Lage verändert (Parallelverschiebung durch Führung). Denn durch die Befestigungsart der Platte mit Gummiband und Metallklammern kann immer noch ein auslösbarer Spannungszustand gegeben sein, der bei der geringsten Berührung der Kassette, namentlich aber des Abdichtungstuches, zur Wirkung kommt. Vielleicht vermögen auch Temperaturschwankungen einen solchen Spannungszustand zu erhöhen. Eine derartige Erschütterung der Kassette aber, die allein imstande wäre, die Platte zu verrücken, halte ich bei einem vorsichtigen Gebrauche des Schiebers für ausgeschlossen. Dazu ist die ganze Bauart der Kassette und des Fundamentes zu massiv und stabil. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit einer Plattenverrückung gering.

Größere Bedeutung lege ich den Temperatureinflüssen*) bei. Wie Grebe[13]) gezeigt hat, beginnen die Linien zu wandern, wenn Temperaturschwankungen ein Grad übersteigen. Es ist nun auch in Wirklichkeit nicht möglich, den Raum bei konstanter Temperatur zu erhalten, namentlich nicht bei längeren Aufnahmen. Durch das dauernde Brennen der Bogenlampe findet immer eine Erwärmung des Untersuchungszimmers statt. Erfolgt sie gleichmäßig, d. h. entspricht dem Wandern des Spektrums das Bild einer linearen Gleichung — das dürfte wohl meist der Fall sein —, so resultiert eine Verbreiterung der Linien, die deshalb nicht unscharf zu sein brauchen, also gut meßbar sind. Die Erscheinung macht sich dann eben nur als Verrückung bemerkbar. Bei ungleichmäßiger Erwärmung dagegen werden die Linien einseitige Schatten aufweisen; auch können sich zwei Maxima ausbilden. Den letzteren Fall habe ich bei der Platte 16_2 beobachtet (Expositionszeit 6 Stunden). Solche Platten schließt man am besten von der Messung aus.

Temperatureinflüsse machen sich auf jeden Fall geltend. Sie lassen auch eine zwanglose Erklärung der Verrückungen zu. Wichtig vor allen Dingen ist die Tatsache, daß bei Ausdehnung der Belichtungszeiten auch die Verrückungen zunehmen. Die am kürzesten belichteten Platten zeigen auch in der Tat die geringste Verrückung.

---

* Ich möchte bemerken, daß die Darlegungen von Holtz[12]), daß bei Temperaturänderungen im Raume eine Drehung des Gitters stattfindet, nicht mehr gelten, da inzwischen das Gittergestell geändert worden ist.

Sie liegen der Normalgeraden am nächsten. Ich deutete das früher schon an (vgl. die Tafel). Weiter auf diesen Gegenstand einzugehen, erachte ich nicht für notwendig, zumal es Mittel und Wege gibt, die Verrückungen unschädlich zu machen.

Wie ich an anderer Stelle schon erwähnte, photographiert man Eisen und Substanz zusammen, gleichzeitig. Linienarme Spektra lassen dies Verfahren gern zu. Bei linienreichen Spektren dagegen würden die Eisenlinien störend wirken. Hier empfiehlt es sich, wie früher, getrennt zu photographieren und nur soviel Eisen in der

Tabelle 3.

Platte 15_1 (II. Ordnung)					Platte 15_2 (II. Ordnung)					Platte 11_2 (II. Ordnung)				
λ	i	M. F. ±	Bemerk.	A. d. M.	λ	i	M. F. ±	Bemerk.	A. d. M.	λ	i	M. F. ±	Bemerk.	A. d. M.
2968,960	5	0,001		4	,960	5	0,000		4	,962	4	0,001		4
69,189	4	1		4	,190	4	1		4	,190	2	0		4
69,625	5	1		4	,626	5	2		4	,626	4	1		4
70,106	1ss	—	Burns Fe ,107	1	,106	1ss	—	Fe	1	—				
73,138	1s	2	Burns Fe ,137	4	,138	1	1	Fe	4	—				
76,613	3	2		4	,612	3	1		4	,613	2	1		4
78,056	6	2		4	,055	4	1		4	,056	4	1		4
79,182	4	1		4	,180	4	1		4	,182	3	1		4
81,017	4	1		4	,016	4	1		4	,017	3	2		4

Tabelle 4.

Platte 4_1*) (II. Ordnung)					Platte 4_3*) (II. Ord.)				Platte 4_6 (II. Ord.)				Platte 4_7 (II Ord.)			
λ	i	M. F. ±	Bemerk.	A. d. M.	λ	i	M. F. ±	A. d. M.	λ	i	M. F. ±	A. d. M.	λ	i	M. F. ±	A. d. M.
3722,564	1	—	Burns Fe ,565	1	—				—				—			
27,621	1	—	Burns Fe ,622	1	—				—				—			
27,—					,715	2	0,001	4	,716	4	0,000	4	,715	3	0,001	4
29,726	1	0,001		4	,725	3	1	4	,725	5	1	4	,726	3	0	4
31,267	2	0		4	,266	5	1	4	,267	6	1	4	,269	3	1	4
33,317	2	0	Burns Fe ,319		—				—				—			
34,866	3	—	Burns Fe ,869	1	,868	1	—	1	,868	1	—	1	,868	1	—	1
37,136	1	—	Burns Fe ,135	1	,134	1	—	1	,135	1	—	1	,135	1	—	1
37,399	1	0		4	,399	2	1	4	,399	4	1	4	,400	3	1	4
38,128	1	1	u	4	,125	2	1	4	,125	4	1	4	,126	3	1	4
45,562	1	—	Burns Fe ,563	1	—				—				—			
45,949	2	1		4	,951	5	1	4	,949	6	1	4	,951	5	1	4
48,264	1	—	Burns Fe ,264	1	—				—				—			

*) Auf Kupfer gebrannt.

Substanz mit zu verdampfen, wie es zur sicheren Feststellung einer etwaigen Verrückung erforderlich ist. Die Methode hat jedoch zur Voraussetzung, daß Eisen als Verunreinigung dieselben Wellenlängen emittiert wie der Bogen zwischen Eisenstäben. Das kann als gesichert gelten; denn die Wellenlängen von Verunreinigungen pflegen stets mit früheren Messungen gut übereinzustimmen.

Eine Gefahr scheint mir noch zu bestehen, wenn ich ein Gemisch von Eisen und Substanz verdampfe. Es ist nämlich denkbar, daß sich an der Elektrode Verhältnisse ausbilden können, die

(Normalintervall 1.)

Platte 6_1 (I. Ordnung)					Platte 6_2 (I. Ordnung)					Mittel aus den Werten d. Platten 15_1; 15_2 u. 11_2
λ	*i*	M. F. ±	Bemerk.	A. d. M.	λ	*i*	M. F. ±	Bemerk.	A. d. M.	
,954	6	0,006		4	,962	6	0,001		4	,961
,188	4	2		4	,190	4	1		4	,190
,620	6	2		4	,625	4	1		4	,626
—					—					—
—					—					—
,610	4	2		4	,609	3	3		4	,613
,050	5	2		4	,055	4	3		4	,056
,178	5	3		4	,182	4	2		4	,181
,015	5	1		4	,016	5	2		4	,017

(Normalintervall 2.)

Platte 7_3 (II. Ord.)				Platte 7_5 (II. Ord.)				Platte 7_8 (II. Ord.)				Platte 3c (II. Ord.)				Mittelwerte
λ	*i*	M. F. ±	A. d. M.	λ	*i*	M. F. ±	A. d. M.	λ	*i*	M. F. ±	A. d. M.	λ	*i*	M. F ±	A. d M.	
—				—				—				—				—
—				—				—				—				—
,714	5	0,000	4	,716	2	0,001	4	,713	1	0,001	4	,715	1	0,001	4	,715
,725	5	0	4	,725	5	0	4	,724	1	1	4	,725	2	1	4	,725
,266	5	0	4	,265	6	1	4	,265	5	1	4	,267	5	2	4	,267
—				—				—				—				—
,867	1	—	1	,867	1	—	1	,868	1	—	1	,868	1	—	1	,868
,134	1	—	1	,135	1	—	1	,134	1	—	1	,137	1	—	1	,135
,399	4	1	4	,400	2	1	4	,398	1s	0	4	,400	1	1	4	,399
,125	5	0	4	,125	3	1	4	,124	1	1	4	,125	1	1	4	,125
—				—				—				—				—
,952	6	1	4	,949	6	1	4	,949	5	0	4	,950	5	0	4	,950
—				—				—				—				—

schließlich auf eine Exposition nacheinander hinauslaufen. Habe ich auf einer Kohleelektrode z. B. Eisen und Zinn gemischt, so wird zunächst das leicht schmelzbare Zinn vorwiegend verdampfen, dann das Eisen. Tritt in der Zwischenzeit eine der vorher beschriebenen Veränderungen in der Gitteraufstellung ein, so resultiert eine Verrückung, die als solche dann schwer zu erkennen ist.

Um möglichst sicher zu gehen, schlage ich vor, zuerst das Vergleichsspektrum des Eisens ruhig mit Benutzung des Abblendeschiebers zu photographieren. Darauf wird der zu untersuchende Stoff am besten in einer Kohleröhre gebrannt, die am vorteilhaftesten eine der Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanz entsprechende Wandstärke besitzt. Auf diese Weise wird die Substanz gleichzeitig mit der Kohle verbraucht. Letztere liefert die Eisenverunreinigungen meistens schon in genügender Anzahl. Nötigenfalls kann die Kohle mit einer Eisenverbindung imprägniert werden.

Schließlich ist die Temperatur des Raumes möglichst konstant zu halten.

Nach meinen Beobachtungen glaube ich annehmen zu dürfen, daß alle Fehlerquellen sich mit völliger Sicherheit soweit eliminieren lassen, daß eine Bestimmung der Wellenlängen innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm$ 0,002 A.-E. durchaus möglich ist. Bei schwachen und unscharfen Linien kann der Fehler größer sein.

Erläuterungen zu den Tabellen.

Im zweiten Teil der Haupttabelle der Wellenlängen habe ich als Vergleich nur die Messungen von Bachem aufgeführt, weil ihnen internationale Normalen zugrunde liegen. Die älteren Messungen sind in Kaysers Handbuch der Spektroskopie[1]) zusammengestellt.

Die Normalen habe ich mit angegeben, weil sie seit Bachems Versuchen zum Teil geändert worden sind. Allerdings sind die Unterschiede so minimal, daß sie beim Vergleich der Messungen kaum ins Gewicht fallen dürften.

Die Angaben über Intensität, die ich in den Zahlen 1 bis 10 angegeben habe, beruhen auf Schätzung. Mit 1 habe ich die schwächste aber noch gut meßbare Linie bezeichnet. Bei schwächeren Linien habe ich der Intensitätsangabe 1 noch ein „s" bzw. „ss" hinzugefügt. Es bedeutet 1 s = schwach, 1 ss = sehr schwach. Weitere Abkürzungen sind: M. F. = Mittlere Fehlergrenze; A. d. M. = Anzahl der Messungen; L = Linie, die sehr schwach und nicht mehr meßbar ist; u = unscharf.

Tabelle 5.

(Normalintervall 3).

Platte 4_4 (II. Ordnung)					Platte 4_1 (II. Ordn.)				Platte 4_2 (II. Ordn.)				
λ	i	M. F. ±	Bem.	A. d. M.	λ	i	M. F. ±	A. d. M.	λ	i	M. F. ±	A. d. M.	Mittelwerte
3865,800	3	0,001		4	,799	2	0,001	2	,801	2	0,001	2	,800
66,261	1	1		4	,261	1 s	1		,262	1	1	2	,261
72,192	1 ss	2	Fe Burns ,196		—				—				,192
72,505	1	1	Fe Burns ,506	4	,506	2	1	2	,507	1	1	2	,506
75,658	1 ss	2		4	,660	1 s	0	2	,663	1	1	2	,660
77,600	6	1		4	,600	6	0	2	,599	5	1	2	,600
78,020	1	1	Fe Burns ,024	4	,020	1	0	2	,021	1	1	2	,020
78,575	1	1	Fe Burns ,578	4	,574	1	1	2	,575	1	0	2	,575
79,048	5	1		4	,049	5	0	2	,050	5	1	2	,049
79,529	1	0		4	,529	1 s	1	2	,527	1	1	2	,528
80,989	1 ss	1		4	—				,987	1 ss	1	2	,988
83,478	1	0		4	,480	1	1	2	,481	2	1	2	,480
85,426	6	1		4	,425	1	1	2	,425	6	0	2	,425
86,283	1	0	Fe Burns ,287	4	,283	1	1	2	,283	1	0	2	,283
87,051	1	0	Fe Burns ,053	4	—				—				,051
87,360	1	1		4	,360	1	1	2	,359	2	1	2	,360
88,373	1	1		4	,374	1	1	2	,373	1	1	2	,373
88,520	1	0	Fe Burns ,520	4	—				—				,520
89,435	2	0		4	,437	1	1	2	—				,436
90,321	7	1		4	,320	6	1	2	—				,320
91,387	6	2		4	,388	8	1	2	—				,387
92,029	2	1		4	,027	1 s	2	2	—				,028
92,254	2	0		4	,254	2	0	2	,255	2	1	2	,254
93,320	2	0		4	,320	2	0	2	,321	2	1	2	,320
95,657	1	1	Fe Burns ,659	4	—				—				,657
96,527	4	1		4	,528	3	1	2	,528	3	1	2	,528
97,657	2	1		4	,657	1	0	2	,657	4	1	2	,657
99,093	1	1		4	—				,095	1 ss	1	2	,094
99,709	1	2	Fe Burns ,711		,708	1	1	2	,709	4	1	2	,709
3900,513	5	1		4	,512	4	1	2	,514	5	2	2	,513
02,461	1 ss	2		4	,462	1 ss	1	2	,464	1 s	1	2	,462

Tabelle 6.

(Haupttabelle der Wellenlängen.)

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
—				2166,735	1		Unsicher. (bis 30,063)
—				69,969	1		
—				78,040		Bandenkopf?	
—				2207,937	1		
—				10,863	1		
—				11,714	1		
—				14,140	1		
—				16,640	2		
—				18,033	1		
—				30,063	1		
—				69,110		Bandenkopf?	
—				69,362	1		Zirkonbande. (bis 99,214)
—				77,141	1		
—				80,311	1		
2285,229	1 s	0,010		85,200	1		
91,106	1 s	10		91,083	2		
94,042	1 s	10		94,018	3		
—				95,456	2		
—				98,136	1		
2303,133	1 s	10		2303,116	2		
—				10,931	1		
17,244	1 s	10		17,225	2		
—				20,006	1		
—				22,443	1		
—				24,450	1		
—				24,728	2		
—				30,317	2		
—				43,464	2		
48,589	1 s	7	u	48,584	3		
51,660	1 ss	10		51,628	1		
—				53,169	1		
—				55,882	1		
57,440	2	4		57,391	3		
63,559	1 ss	10		63,503	1		
—				70,449		Bandenkopf?	
72,952	1 s	8		72,910	3		
—				73,577	1		
73,737			Normale	73,737		n	
74,459	1 ss	4		74,400	1		
—				80,534	1		
82,048	1 s	5		82,012	3		
84,169	1 s	10		84,141	2		
87,201	1 s	8		87,161	3		
88,017	1 s	8		87,977	2		
—				88,596	2		
89,222	1 s	10		89,190	2		
—				89,492	1		
—				93,798	1		
—				95,598	3	+ Fe	
97,236	1 s	3		97,218	1		
—				99,214	1		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
—				2404,858	2	+ Fe	
2405,518	1 ss	0,006	u	05,490	1		
—				06,626	1	+ Fe	
—				06,801	1	+ Fe	
—				10,491	2	+ Fe	
—				11,037	1	+ Fe	
—				13,284	1	+ Fe	
13,310			Normale	2413,310		n	
19,405	1 s	1		19,387	3		
34,580	1 ss	10		34,544	2		
—				35,124	2	+ Fe	
35,159			Normale (Si)	—			
41,984	1 s	4		41 967	3		
49,849	5	5		49,831	4		
57,430	4	5		57,421	4		
—				62,630	1	+ Fe	
65,400	3	5		65,375	1		
—				72,875	1	+ Fe	
—				77,291		Bandenkopf	
—				79,764	1	+ Fe	
—				81,337	1		
—				83,258	3		
—				84,164	2	+ Fe	
—				85,581	1		
87,289	1 s	6		87,266	3		
88,167	1	1		88,135	3		Zirkonbande.
—				89,739	1		
—				90,629	3		
—				91,134	2		
96,498	1 s	9		96,467	2	+ Fe	
—				2501,110	1	+ Fe	
2504,013	1 s	4		03,981	1		
—				06,880	3	+ Fe	
06,904			Normale (Si)	—			
—				10,811	1	+ Fe	
—				14,292	3	+ Fe	
—				16,092	5	+ Fe	
—				16,845	1		
—				17,601	1	+ Fe	
—				18,075	1	+ Fe	
—				19,179	3	+ Fe	
21,912	1 s	10	Durch eine Linie im Vergleichsspektrum verdeckt	21,894	1	+ Fe	
—				22,822	2		
—				24,082	3	+ Fe	
—				24,262	1	+ Fe	
—				27,406	1		
—				28,481	3	+ Fe	
28,516			Normale (Si)	—			
—				29,104	1	+ Fe	
32,477	4	2		32,451	4		
35,158	1 ss		einmal gemessen	35,144	1	+ Fe	
—				35,572	1		
38,024	1 ss	2		38,000	1	+ Fe	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
2539,668	1 ss	0,010		2539,617	1		
—				40,940	1		
42,111	5	4		42,091	4		
—				45,952	1	+ Fe	
—				49,580	1		
—				50,489	1		
50,544	1 s	5	Begleiter	50,518	4		
50,749	5	5		—			
—				56,399	1		
62,541			Normale	62,541		n	
67,090	1 ss	3	u	67,038	1		
67,480	1	1	Begleiter	67,406	1		
67,643	5	1		67,605	4		
68,873	5	3		68,836	5		
71,430	5	2		71,390	1 + 7 + 1	2 Begleiter	Zirkonbande.
—				76,070	1	+ Fe	
79,558	1 s	1		79,506	1		
83,410	2	4		83,368	3		
83,654	1 ss	6		83,604	1		
—				85,837	1	+ Fe	
88,016			Normale	88,016		n	
88,943	1 s		einmal gemessen	—			
89,069	4	2		89,025	1 + 3	Begleiter	
89,663	1 s		einmal gemessen	89,602	1		
—				91,700		Bandenkopf	
—				93,683	1	+ Fe	
—				98,338	1	+ Fe	
—				99,366	2	+ Fe	
—				2607,045	1	+ Fe	
—				09,386	1		
—				11,839	1	+ Fe	
2612,175	1 s	10		12,141	1	+ Fe	
—				13,787	1		
—				14,150	1	+ Fe	
—				17,590	1	+ Fe	
—				19,169	1		
—				25,629	1	+ Fe	
26,411	1	6		26,364	1		
—				28,250	1	+ Fe	
28,296			Normale	28,296		n	
30,353	1 ss	1		30,316	1		
30,900	4	2		30,867	3 + 1	Begleiter	
—				31,273	1	+ Fe	
35,427	1 s	3		35,393	1		
38,718	1 ss	3		38,676	1		
39,082	1	2		39,046	4	schw. Linien	
—				41,364	1		
43,406	1	5		43,361	2		
—				47,240	1		
47,785	1 s	10	u	47,732	1		
50,382	3	3		50,339	3		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
2658,689	1 s	0,000		2658,636	1	
—				63,120	1	
—				65,131	1	
67,800	4	2		67,756	3	
69,454	1	1		69,414	2	
70,971	1	2		70,929	2	
78,639	5	4		78,603	5	3 schw. Linien
79,065			Normale	79,065		n
81,769	1	6		81,728	1	
87,753	1	2		87,709	1	
89,462	2	3		89,429	2	
92,612	2	3		92,578	2	
92,914	1 s	10		92,883	1	
93,532	4	3		93,497	3	
94,062	3	2		94,023	3	
95,433	2	2	1 L	95,396	2	schw. Linien
99,614	3	4		99,579	3	+ Fe
2700,140	5	2		2700,103	4	Begleiter
06,188	1	3		06,147	1	
09,348	1	2	1 L	09,304	1	
11,512	5	2		11,478	3	
12,427	4	3		12,391	3	
14,262	3	2		14,228	3	
14,419			Normale	14,419		n
17,495	1 ss	6		17,452	1	
18,271	1 ss		einmal gemessen	18,233	1	
—				18,999	2	
20,359	1	1		20,321	2	
—				20,873	2	
22,615	4	0		22,582	5	
23,710	1 s	2		23,673	1	
25,468	1	1		25,437	2	
26,407	4	1		26,461	5	
27,029	1	0		26,994	1	
28,576	1 ss	10		28,526	1	
29,953	1 ss	10		29,904	1	
32,725	4	1		32,693	4	
33,450	1 ss	3		33,423	1	
—				33,549	1	
34,854	5	1		34,825	5	
—				35,432	1	
—				37,284	1	
37,888	1 ss	1		37,858	1	
—				38,729	1	
—				39,518	1	
39,550			Normale	39,550		n
40,352	1	0		40,317	2	
40,508	1	0		40,486	2	
41,551	3	1		41,519	3	
42,558	5	1		42,534	1 + 4	Begleiter
43,926	1 ss	1		—		
45,860	5	0		45,832	4	
—				46,451	1	+ Fe

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
—				2746,951	1	+ Fe
2748,613	1 s	0,003		48,580	1	
—				49,276	1	Begleiter
—				50,219	1	
50,942	1	1		50,915	2	
52,207	5	1		52,182	4	
—				52,475	1	
54,211	1	1		54,183	2	
—				55,719	1	+ Fe
58,812	4	0		58,786	4	
59,484	1 s	2		59,461	1	
61,907	2	0		61,885	2	
63,027	1	1		63,005	1	
68,733	3	0		68,704	3	}
68,849	3	0		68,828	1	
73,360	1 s	5		73,344	1	
74,039	2	1		74,029	1	}
74,160	3	1		74,151	3	
78,225			Normale	78,225		n
83,560	2	1		83,544	2	
86,862	1 s	1		86,852	1	unscharf
—				88,097	1	+ Fe
90,147	3	1		90,134	2	
92,039	3	1		92,026	1	
93,398	2	1		93,383	1	
—				94,814	1	
95,130	2	0		95,114		
—				95,530	3	
96,906	4	1		96,894	4	
—				98,266	1	
99,147	3	0		99,139	3	
—				2801,071	1	
—				01,992	1	
—				02,703	2	
2806,624	1 s	5		06,605	1	
06,777	2	1		06,761	2	
07,140	1 s	3		07,128	1	
08,164	2	2		08,146	2	
10,914	4	1		10,895	3	
—				13,277	1	+ Fe
13,290			Normale	13,290		n
14,910	4	1		14,884	3	
15,490	1 s	2		15,479	1	
18,743	4	1		18,720	3	
19,563	2	1		19,535	1	
20,152	1 ss	1		—		
20,232	1 ss	1		—		
—				20,300	1	
21,567	1	1		21,540	1	
25,551	3	1		25,541	3	
27,499	1 ss	1		—		
27,550	1 s	0		27,518	2 + 1	unscharf
29,813	1	1		29,783	1	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
—				2833,047	2	
2833,911	3	0,000		33,886	2	
34,396	2	2		34,372	2	
36,496	1	2		36,473	1	
37,233	4	2		37,206	3	
38,021	1	1		37,995	2	
39,339	2	1		39,314	3	
—				39,961	1	
43,516	3	1		43,492	3	
44,582	5	1		44,556	4	
45,998	2	2		—		
—				46,155	1	
48,190	3	0		48,168	3	
48,524	4	1		48,501	3	
—				50,505	1	
51,800			Normale	51,800		n
51,968	4	0		51,939	3	
54,427	2	1		54,406	2	
56,074	1	1		56,046	2	
57,978	1	4		57,953	1	
—				59,496	1	
60,853	2	0		60,826	2	
—				60,987	1	
61,707	1 s	3		61,674	1	
—				63,300	1	
65,103	1	0		65,076	2	
65,612	2	1		65,589	2	
66,378	1 s	0		66,352	1	
69,811	5	2		69,790	4	
—				71,893	1	
72,528	1	1		72,506	2	
—				73,290	1	
74,176			Normale	74,176		n
74,885	1 s	2		74,862	1	
75,986	5	1		75,961	3	unscharf
77,555	3	0		77,529	3	
80,839	1 ss	1		80,807	1	
—				81,549	3	+ Fe
82,086	1 s	0		82,071	2	
82,133	1 s	1		—		
83,806	1 s	1		83,768	1	
—				84,410	1	
88,039	2	1		88,007	2	
89,432	2	2		89,393	2	
92,266	2	1	u	92,233	2	
94,793	1 ss	2		94,764	1	
95,226	1 ss	2		95,189	1	
98,259	1	2		98,214	1	
98,715	2	1		98,672	2	
—				98,852	1	
2901,628	1	1		2901,574	2	
01,819	2	1		01,777	2	
02,275	1	2		02,228	1	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
2903,544	1 ss	0,002		2903,503	1	
04,274	1 ss	2		04,228	1	
04,419	1 ss	2		04,369	1	
04,762	1 ss	2		04,714	1	
05,229	5	1		05,190	3	
07,384	1	0		07,343	2	
10,247	2	0		10,214	2	
12,157			Normale	12,157		n
15,998	5	0		15,968	1 + 4	Begleiter
16,249	1	1		16,210	1	
16,488	1	1		16,439	1	
16,636	3	1		16,604	3	
18,247	5	1		18,213	4	
—				23,849	1	+ Fe
24,647	1	2		24,610	2	
25,637	1	2		25,600	2	
26,998	5	1		26,968	4	
29,113	1 ss	3		29,085	1	
29,617	1 ss	4		29,599	1	
29,923	1 s	3		—		
31,070	1 s	3		31,033	1	
34,617	4	2		34,589	3	
36,314	4	1		36,287	3	
—				36,876	1	
37,734	1 s	1		37,702	2 + 1	unscharf
40,773	1 ss	1		40,732	1	
41,347			Normale	41,347		n
—				42,263	1	
—				44,202	1	
45,468	1	1		45,442	2	
—				47,861	1	+ Fe
48,949	3	0		48,927	4	
—				50,657	1	
51,481	4	1		51,458	4	
52,247	2	1		52,227	3	
—				53,924	1	+ Fe
—				55,569	1	
55,783	4	0		55,764	3	
—				56,347	1	
—				57,344	1	
60,872	3	0		60,854	3	
62,682	5	0		62,665	4	
—				64,547	2	
—				64,850	1	
—				65,229	1	+ Fe
—				65,605	1	
—				65,963	1	
—				66,638	1	
—				66,883	2	+ Fe
68,961	8	1		68,947	3	
69,190	3	1		69,170	2	
69,626	4	1		69,604	3	
—				70,078	1	+ Fe

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
—				2972,818	1		
—				72,117	1		
—				73,208	2		
—				73,663	1		
—				75,756	1		
2976,613	2	0,001		76,592	3		
78,056	4	0		78,035	4		
—				78,945	1		
79,181	3	0		79,163	3		
—				80,788	1		
81,017	4	0		81,000	3		
—				83,547	1	+ Fe	
85,390	5	1		85,369	3		
87,293			Normale	87,293		n	
87,803	1 s	1		87,777	1		
90,138	1 s	1		90,109	1		
91,409	2	1		91,384	2		
—				94,404	1	+ Fe	
98,324	1 ss	2		98,291	1		
98,491	1 ss	1		98,453	1		
—				99,483	1	+ Fe	
—				3000,921	1	+ Fe	
—				02,462	1		
3003,737	5	1		03,715	3		
05,373	1	1		05,353	1		
05,501	3	1		05,490	2		
—				08,093	2	2 schw. Linien	
11,748	5	1		11,733	3	1 schw. Linie	
13,325	3	2		13,309	2		
14,444	1	0		14,427	1	2 schw. Linien	
19,846	4	0		19,828	2		
20,457	4	1	n	20,440	3		
—				20,627	1		
—				21,064	1	2 schw. Linien	
25,157	1 ss	1		—			
28,041	6	1		28,025	3		
29,520	6	1		29,502	3		
30,152			Normale	30,152		n	
30,923	4	2		30,907	3		Zirkonbande.
36,397	4	1		36,377	3		
36,508	3	1		36,484	2		
43,257	1	1		—			
44,019	1 s	0		—			
44,126	1 s	1		44,096	1	+ Fe	
45,834	1	2		45,810	1	3 schw. Linien	
49,351	1 s	1		49,324	1	4 schw. Linien	
53,306	1 ss	1		—			
54,839	5	1		54,823	4	1 schw. Linie	
57,223	1 s	1		57,200	1		
60,120	2	1		60,102	2		
61,348	2	0		61,330	2		
63,592	1 s	1		63,568	1		
64,647	2	0		64,626	2		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
3065,212	2	0,000		3065,196	2	Zirkonbande
68,039	1 s	2		68,018	1	
72,881	1	1		—		schw. Linien
75,725			Normale	75,725		n
85,346	1	1		85,317	1	2 schw. Linien
90,440	1 s	2		90,411	1	2 schw. Linien
92,797	1 ss	2		—		
94,798	2	1		94,776	2	
95,072	5	1		95,052	3	
95,824	2	1		95,807	2	
99,229	5	0		99,212	3	
3106,577	7	1		3106,566	4	
08,364	1	0		08,344	1	
10,872	4	0		10,858	3	
11,161	1 ss	3		11,131	1	
13,504	1 s	2		13,477	1	
20,745	4	1		20,732	3	schw. Linien
25,199	2	1		25,184	2	
25,661			Normale	25,661		n
25,917	5	1		25,909	4	
—				28,767	1	
29,173	5	1		29,162	4	
31,759	5	1		31,749	4	
30,056	1 ss	2		30,040	1	
—				30,405	1	
31,109	3	0		31,091	2	
32,061	3	0		32,050	3	
33,235	2	1		33,224	2	
33,482	5	1		33,475	4	
36,957	3	0		36,944	2	
38,679	6	1		38,675	5	
39,795	2	1		39,784	2	
40,254	1 s	2		—		
48,814	4	1		48,805	2	
55,677	4	1		55,667	3	
—				55,938	1	
56,995	4	1		56,983	3	
57,823	4	1		57,816	3	
—				59,108	1	
61,013	1 s	2		61,004	1	
64,315	5	1		64,309	4	
—				65,435	3	
65,979	6	1		65,980	5	
66,267	4	1		66,255	3	
—				66,600	1	
67,565	1 s	0		—		
75,447			Normale	75,447		n
78,090	4	1		78,088	3	
81,577	4	1		81,575	3	schw. Linien
81,939	4	1		81,935	3	
82,865	7	0		82,872	4	
84,454	1 ss	2		—		
—				91,026	1	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
3191,217	4	0,000		3191,217	3	
91,909	4	0		91,907	3	2 schw. Linien
3204,356	1 s	0		3204,338	1	
04,897	2	0		04,887	2	
08,315	2	1		08,299	2	
—				10,960	1	
12,017	3	3	Durch Eisen verdeckt	12,013	3	
12,578	1	1		12,566	1	
12,849	2	1		12,838	2	
14,192	7	1		14,190	5	
22,471	2	1		22,455	2	
25,790			Normale	25,790		n
28,815	5	1		28,802	4	
31,697	7	1		31,693	5	
33,107	1 s	2		33,091	1	
33,307	1 s	0		—		
34,129	6	1		34,119	4	
34,804	1 s	2		34,775	1	unscharf
—				36,606	1	
41,049	7	1		41,045	5	
42,165	1	1		42,147	2	
42,662	1 s	1		—		
43,984	1	1		43,962	2	
—				47,531	3	lu?
50,394	2	0		—		
50,449	2	0		50,417	3	
54,276	2	0		54,260	2	
60,113	3	1		60,099	3	
64,811	1	1		64,798	2	
69,657	4	1		69,642	3	
70,593	1 s	1		—		
71,003			Normale	71,003		n
71,130	4	1		71,118	4	
71,419	1 ss	1	u	—		
72,223	6	1		72,220	5	
73,048	8	1		73,043	6	
73,856	1 s	2		—		
—				73,947	3	lu?
75,144	1	0		75,125	2	
—				76,354	1	
77,630	1	3		—		
79,266	9	1		79,267	6	
—				80,730	2	
80,904	1	0	u	—		
82,734	2	1		82,717	1	
82,836	2	1		82,820	2	
83,073	1 ss	2	u	—		
84,715	8	1		84,710	6	
85,771	3	1		85,751	2	
85,885	4	1		85,866	3	
86,351	1 s	1		—		
87,306	2	1		87,288	2	
—				88,349	1	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
3288,806	3	0,001		3288,790	3	
96,398	3	0		96,381	2	
3302,650	3	1		3302,632	2	
03,500	1 s	2		—		
04,630	1	1		—		
05,153	5	1		05,149	5	
06,274	5	0		06,272	6	
06,802	1	2		—		
09,893	2	1		09,873	2	
11,342	2	0		11,324	2	
13,702	4	1		13,679	3	
14,495	5	0		14,482	4	
18,514	3	0		18,492	2	
19,029	5	1		19,010	4	
22,285	1 ss	2		—		
22,995	5	1		22,976	4	
23,739			Normale	23,739		n
26,803	4	1		26,780	4	schw. Linien
—				33,538	1	
34,258	5	1		34,241	4	
34,619	5	1		34,600	4	
—				37,898	1	
38,422	5	2		38,403	4	
40,559	9	2		40,546	6	
—				43,788	1	
44,792	6	1		44,778	5	
—				47,047	1	
53,654	1	1		53,636	3	
54,390	5	0		54,370	4	
56,091	10	1		56,085	6	
57,265	10	1		57,263	6	
59,953	3	1		59,941	3	
60,454	3	1		60,440	2	
62,700	1	1		62,687	2	
63,814	4	1		63,804	3	
67,813	3	1		67,804	3	
—				68,609	1	
69,263	1	1		69,251	2	
70,598	2	2		70,590	2	
70,788			Normale	70,789		n
—				72,901	1	
73,415	5	1		73,417	4	
74,726	6	1		74,730	5	
76,263	3	0		76,263	3	
77,447	4	1		77,444	3	
78,302	1	2		78,301	2	
—				79,915	1	
—				85,782	2	
87,874	7	6		87,883	5	
88,297	10	1		88,303	6	
91,975	10	1		91,978	9	unscharf
93,124	7	1		93,127	6	
—				94,639	2	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
3396,332	4	0,001		3396,329	4	
96,662	1	1		96,650	3	
97,919	1 ss	2		97,910	1	
99,337			Normale	99,337		n
99,352	6	2	Von der Normalen verdeckt	99,358	6	
—				99,776	2	
—				3401,779	1	
—				02,509	1	
3402,868	4	1		02,864	4	
03,684	5	1		03,684	5	
04,830	8	1		04,836	6	
06,543	1 s	2		—		
08,075	4	1		08,072	3	
08,555	1 ss	1		—		
08,784	1 ss	1		08,767	1	
10,246	9	1		10,247	7	
—				11,777	1	
13,396	2	1		13,349	3	
14,660	5	2		14,655	5	
—				16,676	1	
19,105	3	2		19,107	2	
19,656	2	1		19,649	2	
—				24,635	1	
24,825	4	0		24,817	4	+ Fe
26,939	1 ss	2		26,919	1	
27,059	1 ss	2		27,039	2	
28,826	1 s	1		—		
30,291	1	1		30,279	2	
30,531	8	1		30,524	7	
31,575	5	1		31,560	3	
32,405	3	1		32,391	3	
33,913	3	1		33,898	13	unscharf
37,139	5	0		37,131	6	
38,235	10	2		38,226	6	
40,441	2	1		40,428	3	
—				40,577	1	
—				40,962	1	
43,566	2	1		43,551	3	
45,154			Normale	45,155		n
46,615	3	2		46,594	3	
47,368	6	2		47,355	4	
49,913	1 s	2		49,889	1	
54,575	1 ss	3		—		
—				54,652	2	
55,907	3	2		55,888	4	
57,188	2	2		57,169	3	
57,566	6	1		57,555	5	
58,936	4	1		58,923	3	
59,949	1 ss	3		59,932	1	
61,094	3	1		61,078	3	
—				61,354	1	
63,018	4	2		63,014	5	
65,633	2	1		65,615	2	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
—				3469,046	1	
3469,944	1 s	0,002		69,925	2	
71,127	1	2		71,116	1	
71,191	4	1		71,178	3	
72,892	1 ss	2	u	72,876	1	
—				75,432	1	
77,652	2	2	u	—		
78,302	4	2		78,299	4	
78,497	3	2		78,490	3	
78,787	4	1		78,778	4	
79,025	5	1		79,017	5	
79,393	8	2		79,380	7	
80,400	3	2		80,394	3	
81,161	10	2		81,153	7	
81,447	1	2		81,427	2	
82,808	4	2		82,800	3	
83,014	3	1		83,000	3	
83,537	5	1		83,528	5	
—				85,322	3	
85,345			Normale	85,344		n
86,119	2	1		—		
—				90,561	1	
93,287	1 ss	2		93,264	1	
—				95,367	1	
96,211	10	2		96,204	9	unscharf
—				96,996	1	
—				97,895	2	
99,573	4	1		99,569	4	
3500,151	1	1		3500,129	1	
01,350	2	2		01,340	2	
01,497	2	2		01,482	2	
02,315	2	2		—		
03,739	1 s	1		—		
03,918	1 s	1		—		
—				05,216	1	
05,486	5	1		05,478	4	
05,669	8	1		05,660	5	
06,047	3	1		06,027	3	
—				06,468	1	
07,680	1	2		07,665	2	Kohlenbande
09,325	5	2		09,319	4	
10,455	4	1		10,447	4	
—				11,534	1	
—				12,339	1	
—				12,660	1	
13,821			Normale	13,820		n
14,326	1	0		—		
14,647	1	1		14,629	1	
17,475	1 s	1		—		
17,859	1 s	2		—		
19,608	8	0		19,602	6	
20,310	1	0		20,290	1	
20,880	3	0		20,867	4	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
3521,374	1 s	0,002		—			
22,197	1 s	1		3522,167	1		
23,643	1	1		23,618	1		
—				24,519	1	Ni?	
25,815	5	0		25,805	5		
27,442	2	1		27,423	2		
29,987	3	0		29,974	2		
30,229	3	1		30,211	2		
30,857	2	1	Durch Eisen verdeckt	30,841	2		
33,227	4	2		33,223	4		
35,169	4	0		35,161	3		
36,941	4	1		36,937	3		
39,025	1 s	0		39,003	1	C?	
39,906	1 s	1		39,886	1	C?	
42,628	5	1		42,619	5		
47,689	7	1		47,694	6		
49,514	4	0		49,504	3		
49,737	4	1		49,722	3		
50,466	5	1		50,458	4		
51,957	8	1		51,947	6		Kohlenbande
54,076	3	1		54,064	3		
56,602	10	2		56,594	9		
56,881			Normale	56,879		n	
58,963	3	0	Durch Eisen verdeckt	58,950	2		
65,425	2	2		65,414	3		
66,105	6	1		66,099	6		
68,145	2	1		68,128	2		
68,872	4	1		68,860	3		
—				70,078	1		
72,474	8	1		72,469	10	unscharf	
73,083	4	1		73,072	4		
75,796	5	1		75,790	5		
76,861	7	0		76,852	7		
77,561	4	1		77,548	2		
78,218	4	0		78,210	3		
—				81,182	2	+ Fe	
86,298	5	1		86,294	4		
87,981	4	1		87,974	5		
88,321	1	0		88,304	4		
—				88,782	1		
91,730	1	0		91,703	1		
93,130	1	2	u	93,108	1		
99,901	2	0		99,884	3		
3601,197	7	1		3601,182	7		
02,793	1 s	2		—			
02,994	1	0		—			
05,913	1	1	u	—			
06,682			Normale	06,681		n	
07,373	4	1		07,358	3		
—				08,836	1	+ Fe	
11,893	4	1		11,883	4		
—				12,314	1		
13,101	6	1		13,090	5		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
3613,454	1	0,002		3613,420	2	
13,701	3	1		13,679	3	
14,778	6	1		14,764	6	
15,100	1 s	2		15,064	1	
—				18,747	2	+ Fe
23,869	6	1		23,877	6	
23,966	1	2	Begleiter	—		
—				25,380	1	
—				28,980	1	
30,024	4	1		30,005	5	
—				31,433	2	+ Fe
33,493	3	1		33,471	3	
34,152	4	1		34,137	4	
36,449	4	0		36,429	4	
—				38,686	1	
—				39,552	2	
40,392			Normale	40,391		n
—				46,859	1	
—				47,811	1	+ Fe
55,559	2	0		55,526	3	
56,885	1	1		56,854	1	
60,918	1 s	2		60,884	1	
61,204	4	0		61,169	3	
61,328	1 ss	2		61,286	1	
62,145	3	0		62,113	3	
63,651	5	1		63,637	5	
67,065	1 s	1		67,028	2	
68,448	5	0		68,429	4	
—				71,030	1	
71,266	4	0		71,250	5	
72,667	2	0		72,633	2	
74,718	6	1		74,702	7	
77,629			Normale	77,628		n
78,904	3	1		78,879	4	
80,378	1	1		80,344	1	
—				83,449	2	
87,477	2	1	Durch Eisen verdeckt	87,446	1	+ Fe
96,323	1	1		—		
97,460	5	0		97,452	6	
98,169	6	1		98,157	7	
3700,014	1	0		—		
—				3700,995	1	+ Fe
06,634	3	1		06,607	1	
09,276	6	1		09,264	8	
11,125	1	2		—		
14,134	4	1		14,109	3	
14,780	5	0		14,769	6	
16,089	1 s	1		—		
18,835	4	1		18,808	3	Cyanbande
—				19,907	1	+ Fe; Cyanbande
24,380			Normale	24,379		n; Cyanbande
—				26,910	4	Cyanbande
27,715	2	2		27,688	1	Cyanbande

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
3729,725	4	0,001		3729,696	3	
31,267	5	2		31,247	5	
37,399	2	1		—		
38,125	2	1		38,098	2	
50,644	5	1		50,619	4	unscharf durch
51,596	6	1		51,585	7	Cyanlinien
—				52,227	2	
53,615			Normale	53,615		n
54,802	1 s	2		—		
—				57,767	2	
62,511	1 s	2		—		
64,394	6	0		64,371	5	
64,836	1 s	0		—		
65,182	1 s	1		—		
66,271	1 s	2		—		
—				66,386	3	
66,719	3	1		—		
66,820	3	0		66,807	6	
66,952	1 ss	2		—		
—				67,855	2	
72,058	1 ss	1		—		
—				77,078	5	
78,649	1 s	0		—		
80,541	6	1		80,527	5	
82,425	1	2		—		
86,611	2	1		—		
89,508	1 s	1		—		
91,404	6	0		91,381	4	
92,411	1	1		92,379	2	
96,486	2	1		96,468	5	
—				3800,699	4	
3801,016	3	1		—		
05,346			Normale	05,346		n
09,693	1	2		—		
16,736	1	2		—		
17,588	3	1		—		
22,420	4	1		—		
25,274	2	1		—		
27,280	1	2		—		
35,968	8	2		—		
36,770	6	1		—		
38,280	1	1		—		
38,676	1 s	1		—		
43,027	3	1		—		
43,261			Normale	—		
47,012	5	1		—		
—				49,045	6	
49,258	5	1		—		
50,820			Normale	—		
51,166	1 s	2		—		
51,463	1 s	0		—		
53,314	1 ss	4		—		
55,439	1	3		—		

(Bracketed at right over all rows: Cyanbande)

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
3857,187	1 s	0,002		—			Cyanbande
61,938	2	2		—			
62,400	1	0		—			
63,881	10	0		3863,879	7		
64,336	5	1		—			
65,527			Normale	65,526		n	
65,800	3	1		—			
66,261	1	1		—			
—				72,046	3		
75,660	1 s	2		—			
77,600	6	2		77,593	4		
79,049	5	1		79,037	2		Kohlenbande
79,528	1	1		—			
80,988	1 ss	1	2 L	—			
83,480	1	1		—			
85,425	4	1		85,409	4		
—				86,252	1	+ Fe	
87,360	1	0		—			
88,373	1	1		—			
89,436	2	1		—			
90,320	7	1		90,314	6	Druckfehler bei Bachem?	
91,387	6	1		91,275	6		
—				91,919	1		
92,028	2	1	u	92,007	1	+ Fe	
92,254	2	1		—			
93,320	2	0		—			
96,528	4	1		96,514	2		
97,657	2	0		97,626	1		
99,094	1 ss	2	u	—			
—				99,678	1	+ Fe	
3900,513	5	1		3900,506	4		
02,462	1 ss	2		—			
—				02,929	1	+ Fe	
06,482			Normale	06,481		n	
07,937			Normale	—			
14,342	1 s	2	1 L	14,304	1		
15,939	5	1		15,927	7		
16,643	3	2		16,615	2		
17,893	1	1		—			
19,842	1 s	2		—			
21,796	5	2		21,786	4		
23,75	1 ss	—	2 L	—			
26,790	1	1	u	26,759	1		
27,41	1 ss	—		—			
—				27,903	1	+ Fe	
29,45	1 s	—	Begleiter	—			
29,539	5	2		29,522	5		
—				30,278	1	+ Fe	
31,492	1 ss	2	u	—			
33,187	1	1		33,178	1		
34,121	5	1		34,111	5		
34,791	5	1		34,785	5		
35,818			Normale	35,818		n	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
3936,057	3	0,001		3936,040	3		Kohlenbande
36,758	1 s	0		—			
41,625	3	1		41,603	2		
41,937	1	1		—			
46,365	1 s	0	nach violett abschattiert	—			
51,34	1 s	—		—			
52,89	3	u		—			
55,638	1	0		—			
55,812	1 s	1		55,778	1		
56,252	2	1		—			
56,786	1	0		—			
58,226	7	1		58,215	8		
60,199	2	1		—			
61,594	2	1		61,548	3		
—				62,152	1		
63,801	2	1		63,767	2		
64,70	1 ss	—		—			
66,279	1 ss	2	Durch Eisen verdeckt	—			
66,665	5	2		66,641	5		
68,260	5	0		68,245	5		
68,64	1 ss			—			
68,73	1 ss			—			
—				69,232	1	+ Fe	
70,248	1	1		—			
71,53	1 ss	—		—			
72,302	1	3		72,276	1		
73,392	1	0		73,361	1		
73,506	4	0	1 L	73,490	5		
75,295	4	1		75,272	3		
76,178	1 s	2		—			
77,331	1 s	2		77,291	1		
77,477	2	2		77,457	2		
77,746			Normale	77,745		n	
78,255	1 s	0		—			
78,735	3	1		78,708	2		
81,594	3	0		81,581	3		
82,160	3	0		82,136	1		
84,749	5	0		84,723	3		
86,110	1	1		—			
—				86,170	1	+ Fe unsch.	
86,800	2	1		86,774	1		
88,677	3	1		88,656	2		
89,140	1 s	2		—			
89,293	2	1		89,269	1		
89,499	2	1		89,481	2		
91,136	9	1		91,126	9		
93,122	1 s	2		—			
96,970	1 s	3		—		wahrsch. Banden	
98,972	9	1		98,962	9		
4000,963	1	3		—			
01,089	1'	0		—			
01,218	1	1		—			
02,553	2	2		4002,526	1		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4003,096	3	0,001		4003,073	2	Kohlenbande
04,401	2	1		04,366	1	
04,868	1 s	1	u	04,844	2	
07,603	4	1		07,574	3	
12,252	5	1		12,225	3	
16,995	3	1		16,965	2	
17,952	2	1	u und breit	—		
—				18,099	1	
18,381	3	1		18,362	4	
21,872			Normale	21,872		n wahrsch. Banden
23,981	4	1		23,971	5	
24,439	5	1		24,429	5	
24,915	4	1		24,909	5	
26,928	1 s	2		—		
27,204	5	2		27,199	5	
28,949	3	0		28,939	3	
29,681	4	1		29,673	6	
30,036	5	1		30,028	4	
—				30,751	1	+ Fe unsch. Banden
—				33,073	2	+ Fe unsch. Banden
34,087	2	0		34,072	3	
35,889	5	1		35,881	2	
40,249	1	0		40,224	2	
41,639	1	1		41,619	2	
42,223	3	1		42,209	3	
43,575	5	1		43,566	5	
44,564	5	1		44,573	5	
45,620	4	1		45,612	5	+ Fe
—				45,730	3	+ Fe
48,672	6	0		48,663	8	
50,201	1	0		—		
50,327	4	1		50,314	6	
50,480	3	1		50,462	3	
50,694	1 s	1		—		
54,432	2	1		54,421	2	
55,035	6	1	1 L	55,029	6	
55,712	4	1		55,697	4	
57,063	1 ss	2		—		
—				57,806	2	
58,629	1 ss	2		—		Banden
60,081	1 ss	5		—		
60,581	1 s	2		60,559	2	
61,530	4	1		61,518	5	schw. Linie
62,128	1 ss	4		—		+ Fe
62,666	1 s	2		—		
64,158	6	2	1 L	64,150	6	
66,185	1 s	1		—		
68,632	1 s	2		—		
68,725	1 s	1		68,693	1	
70,678	1 ss	4		—		
71,100	1 s	3		71,077	2	
72,707	5	1	1 L	72,702	7	
74,742	1 s	2		—		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4074,929	1	0,001		4074,918	4	Kohlenbande (4074,918 bis 61,211)
75,046	1 s	3		—		
76,529	2	2		76,517	3	
76,642			Normale	76,641		n
77,053	1	2		77,026	3	unscharf durch Banden (77,026 bis 83,075)
78,309	3	1		78,306	4	
—				79,831	1	
81,216	7	1		81,205	8	6?
82,289	1	1		82,270	1	
83,087	2	1		83,075	2	
83,252	1	2		—		
83,919	3	1		—		
84,298	3	2		84,287	2	unscharf durch Banden (84,287 bis 87,678)
85,668	2	1		85,688	3	
85,726	1 s	—	Begleiter	—		
87,687	2	1		87,678	1	
88,204	1 s	2		—		
89,745	2	2		—		
90,515	4	1		90,512	6	
90,792	3	1		90,773	2	
93,162	1 ss	3		93,142	1	
94,27	1 ss	—		—		
—				95,973	1	
96,632	1	1		96,621	3	
99,085	1	0		—		
99,313	1	0	Durch Eisen stark verdeckt; deshalb nicht gemessen	—		
4102,281	3	1		—		
—				4107,503	4	
08,398	3	1		08,375	2	
—				09,803	3	
10,053	1 ss	1		10,023	2	
13,836	1	2		—		
18,552			Normale	18,552		n
21,459	3	1	2 L	21,448	5	
21,676	1 s	1		—		
27,97	1 ss	—	1 L	—		
34,322	1 s	2		—		
34,685			Normale	34,685		n
35,683	2	1		35,668	1	
—				37,009	1	schw. Linien
38,212	1	1		—		
40,011	1 ss	4	1 L	—		
47,36	1 ss	—		—		
47,676			Normale	47,677		n
48,49	1 ss	—		—		
49,207	8	0		49,202	10	
49,562	1 s	1		—		
50,977	4	1	2 L	50,975	5	
52,644	2	2	1 L	52,629	3	
53,757	1 s	2		—		
56,239	5	1	3 L	56,226	8	
61,208	7	1		61,211	9	
63,282	1 s	2		—		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4166,372	5	0,000		4166,353	4	
66,510	1 s	2	1 L	—		
71,470	1 s	1		—		
79,811	3	1	1 L	79,786	3	
83,315	3	1	1 L	83,283	3	
85,22	1 ss	—		—		
86,686	1 s	0	1 L, von Eisen verdeckt	—		
87,462	1 s	2	Begleiter	—		
87,565	4	0	1 L Normale	87,536	4	
91,443			1 L	91,441		n
91,794	1	2		—		
92,094	1	2	1 L	—		Kohlenbande
94,005	1 s	2		—		
94,762	4	2		94,727	3	
96,133	1	2	Durch Eisen verdeckt	—		
99,087	5	2		99,077	7	
4201,454	4	1		4201,424	3	
06,876	1 ss	2		—		
08,984	5	1	1 L	08,956	8	
10,616	1 ss	3		—		
11,335	1 s	1		—		
11,879	5	2		11,854	6	
13,864	5	2	1 L	13,826	4	
18,444	2	2		18,403	2	
—			4 L	22,350	1	
—				24,222	2	+ Fe
—				25,466	1	
27,755	6	2		27,727	8	
28,103	1 s	3		—		
29,856	2	3		—		
31,630	1	3		31,594	3	Banden?
33,615			Normale	33,615		n
—				34,297	3	
34,631	3	0		—		
36,068	2	2		36,023	4	+ Fe unsicher
36,555	1	1		36,516	3	
37,430	2	1	1 L	37,399	3	
38,341	1 ss	2		—		
39,314	5	1		39,297	7	
40,339	5	1		40,333	5	
40,435	1 s	0	Begleiter	—		
41,202	5	1		41,189	5	
41,687	5	1		41,677	6	
42,018	1 s	1	1 L	—		
42,457	1 s	1		—		
43,329	1 s	2		—		
43,560	1 s	2		43,527	1	
43,808	1 s	1		—		
53,569	1	1		53,539	1	
55,843	1 ss	2	u	—		
56,04	1 ss			—		
56,440	1 s	1		56,423	1	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4258,045	5	0,000		4258,031	5	
59,005	1 ss	3		—		
61,206	1	1		61,174	1	
61,426	1	2		61,391	1	
64,02	1 ss	—		—		
64,918	1 s	2		64,886	1	
65,272	1 s	1	1 L	—		
66,873	1 s	2		—		
68,020	4	1		68,002	3	
—				71,751	2	+ Fe
72,790	1 s	1		—		
73,517	3	1	Durch Eisen verdeckt	73,493	3	
74,761	1	2		74,774		unscharf
76,720	2	0		76,692	1	
77,369	1 s	1		77,340	1	
77,954	1 s	2		—		
80,08	1 ss	—		—		
80,31	1 ss	—		—		
—				81,998	1	
82,035	1 s	2		—		
82,204	5	0		82,193	6	
82,408			Normale	82,407		n
—				82,992	1	
85,256	1 s	1		85,230	1	
86,511	2	1		86,486	3	2 schw. Linien
91,202	3	1		91,174	2	
91,348	2	2		91,322	3	
93,133	2	1		93,103	2	
—				94,101	1	+ Fe unsicher
—				94,451	1	
94,795	5	2		94,779	5	
—				95,137	1	
96,739	1	1		—		
4301,591	1	1		—		
01,809	1	1		4301,776	2	
02,884	6	1		02,865	5	
04,694	5	1		04,678	4	
—				07,919	2	
08,937	1 s	1		08,920	2	
09,12	1 ss	—		09,090	1	
09,822	1	1		09,799	1	
12,23	1 ss	—		12,208	1	
13,977	1 ss	2		—		
15,089			1 L Normale	15,089		n
17,317	4	1		17,299	5	
19,052	2	2		19,022	2	
21,171	2	0		21,147	2	
21,45	1 s	—		—		
23,91	1 s	—	Begleiter	—		
24,037	2	1		24,010	2	
25,442	3	1		25,425	4	
—				25,590	1	
—				25,749	3	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4329,571	1	0,001		4329,548	1	
32,07	1	—		—		
33,269	2	1		33,246	2	
36,11	1 s	—		—		
37,626	2	1		37,603	2	
38,12	1 ss	—		—		
38,41	1 ss	—		—		
39,557	3	1		39,533	2	
41,133	5	1		41,125	6	
42,24	1 ss	—		—		
42,66	1 ss	—		—		
43,043	1	1		43,019	1	
43,30	1 ss	—		—		schwache Linien
43,41	1 ss	—		—		
45,74	1 ss	—		—		
46,524	2	1	u	46,507	2	
47,225	1	1		—		
47,896	6	0		47,889	6 + 1	Begleiter
48,098	s	2	Begleiter	—		
48,939	1	1		48,908	1	
50,06	1	—	Normale	—		
52,741			2 L	52,741		n
57,57	1 s	—		—		
57,85	1 s	—	u	—		
58,51	1 ss	—		—		
58,747	5	0		58,726	2	
59,737	5	0		59,736	7	
60,805	3	0		60,796	5	
61,93	1 s	—		—		
66,450	5	0		66,438	5	
70,81	1 ss	—		—		
70,954	4	0		70,947	5	
71,02	1	—	u	—		
73,074	1	1		73,054	2	
74,00	1	—		—		
74,95	1 s	—		—		
75,934			Normale	75,935		n
77,37	1 s	—		—		
79,774	8	2		79,770	7	
81,93	1 ss	—		—		
89,62	1 ss	—		—		
90,16	1 ss	—		—		
90,49	1	—		—		
94,497	1	1		94,482	1	
94,940	2	1		94,926	4	
95,198	2	1		95,203	4	
99,45	1 ss	—		—		
4400,235	2	1		4400,220	2	
01,92	1 ss	—		—		
02,957	1	2		02,939	2	
03,343	3	1		03,334	4	
04,466	1 s	2		—		schw. Linien + Fe
09,63	1 ss	—		—		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4413,041	4	0,001		4413,026	4	
14,139	1 s	2		—		
14,537	3	2		14,529	4	
20,455	4	2		20,444	4	
23,417	1	2		—		
27,229	2	0		—		
—				27,278	2	+ Fe unsicher
27,314			Normale	27,314		n
29,103	1	2		29,082	1	
31,104	1 s	0		—		
31,479	3	3	u	31,478	3	
33,672	4	1		—		schw. Linien
35,85	1 ss	—		—		schw. Linien
36,76	1 ss	—		—		schw. Linien
38,047	3	1		38,030	2	
40,457	4	1		40,443	4	
41,307	1	1		—		
42,506	1 s	0		—		
42,995	6	0		42,988	6	
44,023	1	0		—		schw. Linien
44,336	1 s	2	1 L	—		schw. Linien
45,22	1 ss	—	1 L	—		schw. Linien
45,91	1 ss	—		—		schw. Linien
48,946	1	0		—		schw. Linien
50,283	3	0		50,262	2	
53,444	2	1		—		
53,790	1 s	1	Durch Eisen verdeckt	—		
54,451	1 s	1	Durch Eisen verdeckt	—		
54,801	5	0		54,789	6	
55,437	1	1		55,405	2	
56,300	1	0		56,279	2	
57,424	5	1		57,410	5	
57,93	1 ss	—	1 L	—		
60,349	1 s	3		60,303	2	
61,225	5	1		61,207	4	
63,45	1 ss	—		—		
64,12	1 ss	—		—		
64,926	1 s	1	1 L	—		
66,556			Normale	66,554		n
66,909	3	1		66,888	3	
67,09	1 s	—		—		
68,22	1 s	—		—		
68,784	4	1		68,763	2	
70,316	3	1		70,301	3	
70,561	5	1		70,546	5	
71,53	1 s	—	1 L	—		
80,770	1	1				
82,498	1	1	1 L	—		
—				85,423	1	
91,559	1	1		—		
94,415	2	1		94,400	3	
94,572			1 L Normale	94,572		n
94,934	1	2		—		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4495,457	1	0,001		4495,428	2	
96,538	1 s	0		—		
96,819	1 s	1	Begleiter	—		
99,966	8	1	2 L	99,962	9	
99,210	1 s	3		—		
4502,62	1 s	—		—		
03,89	2	—		—		
04,08	1 s	—		—		
04,871	1 s	1		—		
07,115	7	1		4507,105	6	
07,276	1 s	1	Begleiter	—		
08,01	1 ss	—		—		
09,369	1 s	1		—		
13,35	1 s	—		—		
15,414	1	1		—		
15,84	1 s	—		—		
21,50	2	—	u	—		
21,941	1	1		—		
23,123	2	0		23,100	1	
23,913	1 s	1	1 L	—		
27,98	1 s	—		—		
31,155			Normale	31,155		n
33,497	1 s	—		—		
33,674	1 s	2		—		
35,747	10	2	2 L	35,748	7	
39,980	4	1		39,975	3	
42,216	7	1		42,220	6	
44,49	1 ss	—		—		
47,853			Normale	47,864		n
49,966	2	1		—		
53,010	6	0		53,008	5	
53,957	4	1		53,965	3	
55,126	6	0		55,125	4	
55,525	5	1		55,520	4	
56,253	1 s	1		—		
57,403	1 s	1		—		
57,798	1 s	1		—		
58,036	2	2		58,019	1	
58,701	2	2	u	58,693	1	
62,130	2	2	abschattiert nach violett	62,117	1	
65,460	2	2		65,445	2	
70,598	1 ss	2		—		
70,71	1 ss	—		—		
72,852	1 s	2	u	—		
73,238	1 ss	0		—		
74,494	3	1		74,480	1	
74,95	1 s	—		—		
75,513	8	1		75,515	6	
76,205	2	1		76,189	1	
77,803	1 ss	2		—		
82,292	2	2		82,279	2	
84,236	1	1		84,216	1	
84,580	1 s	3		—		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4584,957	1 s	0,003		—		
85,714	1 s	3		—		
				4586,365	1	
90,153	1 s	1		—		
90,544	4	2		90,534	3	
92,658			Normale	92,658		n
92,84	1 ss	—		—		
4600,28	1 ss	—		—		
01,44	1 ss	—		—		
01,96	1 ss	—		—		
02,570	7	0		4602,566	6	
02,947			Normale	02,944		n
04,416	5	1		04,415	4	
09,152	1 s	2		—		
09,288	1 s	1		—		
09,825	1 s	0		—		
10,102	1 s	2		—		
13,951	3	1		13,950	3	
26,411	5	1		26,405	4	
27,71	1 ss	—		—		
29,067	3	1		29,062	3	
31,67	1 ss			—		
33,982	8	1		33,985	7	
34,632	1 s	0		—		
36,296	1 s	0		—		
40,122	2	1		40,124	2	
44,825	4	1		44,820	3	
47,439			Normale	47,437		n
54,373	2	1		—		
57,639	4	1		57,633	3	
59,487	2	0		59,475	1	
61,777	1 s	2		61,771	1	
67,143	4	1		67,140	[illegible]	
78,855			Normale	78,855		n
83,423	5	1		83,419	4	
84,249	2	1		84,250	2	
85,196	1 s	4		85,185	1	
85,464	1 s	1		—		
85,66	1 ss	—		—		
85,77	1 ss	—		—		
86,11	1 ss	—		—		
86,57	1 ss	—		—		
87,801	10	1		87,805	10	
88,452	7	1		88,452	6	
90,141	1 s	1		—		
90,79	1 ss	—		—		
91,417			Normale	—		
91,737	1	2		—		
95,048	1	2		—		
97,147	1	2	2 L	—		
4700,10	1 s	—		—		
00,186	1	2		—		
02,202	1 s	2		—		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4703,027	3	0,001		—		
07,288			Normale	4707,287		n
07,783	3	2		07,778	3	
09,56	1 ss	—		—		
10,075	10	1		10,076	9	
11,911	5	1		11,908	5	
12,430	2	2		—		
13,430	3	1	1 L	13,422	3	
17,619	4	1		17,610	4	
19,114	5	1		19,106	6	
19,798	1 s	2		—		
19,98	1 ss	—		—		
21,470	1	1	u	—		
23,900	1 ss	3	u	—		
29,975	1 s	3		—		
31,130	1 s	3		—		
32,331	5	1		32,319	7	
34,365	1	3		—		
34,70	1 s	—		—		
34,937	1 s	1		—		
36,786			Normale	36,785		n
37,118	1	1	u	—		
39,475	6	1		39,474	9	
41,844	2	1		—		
42,948	1	0		—		
43,11	1 s	—		—		
46,475	1	1	1 L	—		
48,965	1 s	2		—		
49,388	1 s	2		—		
50,977	1 s	1		—		
51,55	1 ss	—		—		
51,906	2	1		51,890	1	
53,052	3	1		53,053	2	
54,047			Normale	54,046		n
60,406	1 s	1		—		
61,676	1 s	2		—		
62,770	4	3		62,765	3	
65,156	1 s	2	u	—		
67,124	1 s	1		—		
69,648	1 s	1		—		
69,935	2	1		—		
72,316	7	2		72,310	6	
72,894	1 s	1		—		
74,289	2	0		—		
74,695	2	1		—		
82,62	1 ss	—	u	—		
84,920	6	1		84,938	4	
86,29	1 ss	—		—		
87,316	1 ss	2		—		
87,858	1	2		—		
88,676	4	1		88,687	3	
89,120	2	2		89,109	1	
89,657			Normale	89,657		n

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4793,19	1 ss	—		—		
93,283	1	0,002		93,264	1	
94,953	2	2		94,953	1	
4803,45	1 ss	4	u	—		
05,871	5	1		4805,872	4	
06,683	3	1		06,681	1	
08,27	1 ss	—		—		
09,471	5	1		09,472	3	
11,87	1 ss	—		—		
12,00	1 ss	—		—		
12,47	1 ss	—		—		
12,66	1 ss	—		—		
13,24	1 ss	—		—		
15,049	4	0		15,044	4	
15,629	7	1		15,621	6	
15,78	1 s	—	2 L Begleiter	—		
21,280	2	1		—		
23,522			Normale	23,521		n
24,288	5	1		24,282	3	
26,699	1 s	2		—		
28,039	1 s	2		28,035	3	
33,701	1 s	3		—		
38,778	2	1		38,759	2	
38,980	2	1		38,976	1	
41,469	1 s	3		—		
43,217	2	0		—		
45,93	1 ss	—		—		
46,35	1 ss	—		—		
47,542	4	0		—		
48,96	1 ss	—		—		
49,15	1 ss	—		—		
51,191	3	1		—		
51,365	5	0		51,354	3	
53,79	1 ss			—		
59,758			Normale	59,756		n
61,573	4	1		—		
63,19	1 ss			—		
66,066	2	1		66,051	3	
78,225			2 L Normale	78,226		n
81,245	2	0		81,236	2	
81,412	1 s	2		—		
83,600	2	0		83,594	2	
84,096	1 ss	2		—		
90,17	1	3	u	—		
93,124	1 s	4	u	93,119	1	
97,22	1 s	4		—		
4903,325			Normale	4903,324		n
04,487	3	1		—		
05,073	1	1		—		
06,110	1 ss	2				
06,698	3	1				
07,938	1 s	2				
08,329	4	2				

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
4909,32	1 ss	—	breit	—		
09,571	6	0,001		—		
09,963	1 s	1	2 L	—		
11,202	2	1		—		
12,714	1	1		—		
17,256	1	2		—		
18,637	1 s	2		—		
18,893	5	0		—		
19,007			Normale	4919,006		n
21,117	1 s	1		—		
24,094	2	1		—		
24,246	2	1	1 L	—		
25,425	1 s	0		—		
27,067	5	1		—		
28,679	1	2	breit	—		
28,821	2	1		—		
30,949	1	0		—		
33,205	3	1		—		
33,639	1 s	2	u	—		
—				34,052	2	
34,591	2	1		—		
48,760	1 s	2	u	—		
53,969	1	1		—		
56,075	1 s	2		—		
57,733	6	1		—		
59,138	1 s	1		—		
59,406	6	0		—		
61,053	1	2		—		
—				62,295	1	
66,104			Normale	66,104		n
71,74	1 ss	—		—		
78,54	1 ss	—		—		
84,89	1 ss	—		—		
90,19	1 ss	—		—		
94,757	4	1		94,743	1	
96,331	2	1		96,318	1	Kohlenbande
5001,379	1	2		—		
01,881			Normale	5001,880		n
07,62	1 ss	—		—		
10,834	1	1		—		
12,073			Normale	12,072		n
17,189	1 s	1		—		
31,59	1 ss	—		—		
34,132	2	0		—		
35,893	2	1		—		
39,93	1 s	—		—		
45,71	1 s	—		—		
46,579	5	0		46,584	3	
49,827			Normale	49,827		n
60,116	1 ss	3		—		
60,394	3	1		60,391	1	
62,082	1	1		—		
64,901	5	0		64,898	3	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
5065,212	3	0,000		5065,209	2	Kohlenbande
70,254	3	0		70,249	2	
73,976	2	0		73,968	1	
78,250	3	1		78,246	3	
81,806	2	0		—		
82,444	2	0		—		
83,344			Normale	83,343		n
85,257	2	1	1 L	85,259	2	
89,680	1 ss	1		—		
99,024	1	1	Durch Eisen verdeckt	—		
5105,528	1 s	2		—		
07,242	1 s	0		—		
10,415			Normale	5110,415		n
12,10	1 ss	—	Begleiter	—		
12,267	2	0		12,271	3	
15,239	2	1		15,248	2	
15,367	1 s	1		—		
21,991	1 s	1		—		
27,364			1 L Normale	27,364		n
33,389	3	1		33,391	2	
45,794	1 s	1		—		
55,445	4	1		55,436	3	
55,700	1 s	1	Begleiter	—		
57,349	1 s	1		—		
57,998	4	1	1 L	57,983	2	
58,661	1 ss	1		—		
60,986	1	1		60,979	1	
65,939	1	1		65,945	1	
67,492			Normale	67,492		n
83,698	3	1		83,691	2	
86,345	1 s	0	u	—		
87,031	1 s	0	u	—		
91,595	4	1		91,585	4	
92,363			Normale	92,362		n
94,530	1 s	2		—		
5201,146	2	1		5201,141	2	
09,295	3	0		09,300	2	
19,086	1 s	2	1 L	—		
24,922	3	0		24,926	3	
30,534	1 s	3		—		
32,957			5 L Normale	32,958		n
—				43,446	1	
66,569			Normale	66,568		n
77,393	3	3		77,385	3	
80,039	2	1		80,033	2	
94,817	2	1		94,812	3	
96,789	3	1		96,782	3	
5301,963	2	1		5301,958	1	
02,315			Normale	02,316		n
11,395	4	0		11,390	4	
—				11,762	1	
21,260	1 s	1		21,240	1	
24,196			Normale	24,196		n

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
5330,825	1	0,001		5330,817	1	Kohlenbande
50,082	2	1		50,074	4	
50,340	2	0		50,335	4	
50,884	1	0		50,876	1	
51,901	1 s	1	u	51,891	1	
—				53,367	1	
62,539	3	1		62,538	4	
63,352	1 s	2		63,342	1	
69,367	1 ss	3		69,364	1	
71,495			1 L Normale	71,498		n
82,347	1 s	1		—		
82,43	1	—	u	—		
85,124	4	1		85,120	7	
86,636	1	1		86,632	2	
91,159	1 s	1		—		
91,36	1 s	—		—		
95,869	1 ss	1	u	—		
5405,114	3	1		5405,108	2	
05,780			Normale	05,780		n
07,605	3	1		07,593	4	
21,846	1	1	1 L	21,842	2	
26,350	1 s	0		—		
28,410	1 s	2		28,402	1	
34,527			Normale	34,530		n
37,237	1 s	2		—		
37,735	2	1		37,724	2	
40,24	1 ss	—		—		
—				40,407	1	
48,535	2	2		48,518	3	
55,614			Normale	55,616		n
57,588	1 s	2		—		
64,054	1 s	2	1 L	—		
77,379	1	1		77,371	1	
—				77,763	1	
78,310	2	1		78,301	3	
80,,811	3	1		80,803	3	
81,143	1	2		—		
86,077	2	2		86,065	2	
87,517	1 s	1		—		
88 330	1 ss	2	u	88,298	1	
97 522			Normale	97,521		n
5502 126	5	2		5502,113	6	
06 784			Normale	06,783		n
07,875	1	2		07,859	1	
17,103	3	1		17,086	3	
18,045	1	2	1 L	18,021	1	
28,408	4	1		28,377	1	
32,293	2	3		32,269	6	
35,418			Normale	35,418		n
36,689	2	1		36,674	2	
37,407	2	1		37,385	3	
45,314	3	1		45,295	4	
55,388	1 s	1	u 2 L	—		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
5555,982	1 s	0,001	u	—		Kohlenbande (5555,982 bis 97,736)
			2778,225 II. Ordn. Normale			
57,919	1 s	3		—		
69,633			Normale	5569,632		n
86,772			Normale	86,770		n
5610,046	1	2		—		
12,100	1	3		5612,066	2	
15,661			Normale	15,658		n
20,131	4	0		20,095	9	
23,520	3	0		23,478	5	
			2813,290 II. Ordn. Normale			
58,836			Normale	58,835		n
59,875	1 ss	5	u	—		
64,501	6	2		64,488	9	
66,264	1	0		66,236	3	
80,889	4	4		80,872	7	
—				85,380	2	
			2851,800 II. Ordn Normale			
—				5708,847	2	
5709,396			Normale	09,396		n
—				18,123		Bandenkopf; Zirkonbande (18,123 bis 55,320)
35,684	1	4		35,660	7	
—				48,099	1	
			2874,176 II. Ordn. Normale			
63,013			Normale	63,013		n
—				78,475	1	
97,736	1	2		97,710	7	
			2912,157 II. Ordn. Normale			
—				5847,271	1	
—				68,226	1	
5869,480	1	2		69,454	4	
79,774	2	3		79,749	7	
			2941,347 II. Ordn. Normale			
85,594	1 s	8		85,570	2	
—				5901,029	1	
5925,116	1	5		25,093	3	
35,178	1	6		35,162	3	
55,338	1	9		55,320	4	
			2987,293 II. Ordn. Normale			
—				77,761		Bandenkopf; Zirkonbande (77,761 bis 25,350)
84,221	1	1		84,207	4	
—				84,809	1	
—				95,350	1	
—				6001,024	3	
—				25,350	1	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
—				6027,059		n	
—				28,611	1		
6032,591	1 s	0,004		32,599	3		
45,850	1 s	3		45,847	3		
49,235	1s	6		49,226	3		
			3030,152 II. Ordn. Normale				
62,840	1 s	6		62,840	4		
—				65,493		n	
—				6100,085	2		
—				06,462	2		
—				14,788	2		Zirkonbande
6120,832	1 s	4		20,821	2		
21,919	1 s	4		21,927	4		
24,835	1 s	5		24,843	3		
27,443	4	2		27,477	6		
34,540	3	2		34,567	5		
—				37,700		n	
40,447	1	3		40,458	4		
43,189	4	3		43,219	6		
			3075,725 II. Ordn. Normale				
—				55,608	1		
57,712	1 ss	3		57,718	3		
—				60,186	1		
—				70,217		Bandenkopf	
—				78,227	1		
—				89,399	2		
—				91,569		n	
92,941	1 ss	3		92,957	3		Zirkonbande
—				6202,142	1		
6213,052	1 ss	2		13,057	3		
14,672	1 ss	1		14,691	3		
—				24,186	1		
29,38	1 ss	—	Bandenkopf (Bande nach rot abschattiert)	29,398		Bandenkopf	
—				30,732		n	
—				37,747	1		
—				38,588	1		
—				46,401	1	Fe?	
			3125,661 II. Ordn. Normale				
—				52,586	3		
57,238	1 s	4		57,257	4		
67,056	1 ss	—		67,070	2		Zirkonbande
—				79,765	1		
—				82,623	1		
—				92,888	1	verschwommen	
99,633	1	3		99,658	4		
—				6304,339	1		
6313,005	4	3		13,029	5		
—				13,540	1		
—				14,717	1		
				18,056	1		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem			
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	
—				6321,347	3	{ Zirkonbande	
—				24,464		Bandenkopf	Zirkon-bande
—				32,215	1		
—				40,369	2		
—				44,934		Bandenkopf	
6345,205	1 s	0,002		45,219	4		
—				45,975	1		
—				46,505	2		
			3175,447 II. Ordn. Normale				
—				51,266	1		
—				78,438	2		
—				86,372	1		
—				93,612		n	
—				96,376	1		
—				6406,989	3		Zirkonbande
—				26,174	1		
—				34,335	1		
—				39,142	3		
—				45,741	3		
			3225,790 II. Ordn. Normale			3225,790 II. Ordn. n.	
—				51,628	2		
—				57,630	1		
—				58,548	1		
6470,202	2	3		70,224	4	+ Bandenkopf	
73,645	1 s	3	Bandenkopf	—			
—			(Bande nach rot	84,348	1		
89,632	3	1	abschattiert)	89,658	4		Zirkonbande
—				93,100	2		
—				94,994		n	
6503,255	1	3	u	6503,272	3		
—				05,455	1		
06,355	1 ss	6		06,377	3		
—				08,041		Bandenkopf	
			3271,003 II. Ordn. Norm			3271,003 II. Ordn. n.	
46,11	1 ss	—		—			
50,520	1 s	1		50,546	2		Zirkonbande
58,54	1 ss	—		—			
—				69,415	1		
—				76,573	1		
91,98	1 ss	—		91,096	2		
—				6603,245	3		
—				34,248	1		
			3323,730 II. Ordn. Normale				
—				77,994	1		
—				88,171	1		
—				6717,866	1		
			3370,788 II. Ordn. Normale			3370,789 II. Ordn n.	
6752,68	1 ss	—	u	52,726	1		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Vahle				Bachem		
λ	i	M. F. ±	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
6762,342	1	0,005	breit	6762,373	2	
69,114	3	5	breit	69,143	3	
76,59	1 ss	—		—		
83,945	2	5		—		
90,849	1 s	5		90,885	1	
			3399,337 II. Ordn. Normale			3399,337 II. Ordn. n.
6820,48	1 ss	—		—		
28,769	1 s	4		6828,797	1	
32,892	1 s	5	1 L	32,919	1	
46,952	2	4		46,995	3	
49,264	1 ss	6		—		
61,07	1 ss			—		
76,462	2	4		—		
—				87,783	2	
88,261	3	6		—		
			3445,154 II. Ordn. Normale			3445,154 II. Ordn. n
			3 L			
6948,467	1 ss	3	breit	—		
53,829	4	3		6953,901	1	
58,790	1 s	1		—		
62,317	1 s	4		—		
66,436	3	0		—		
			3485,345 II. Ordn. Normale			3485,344 II. Ordn. n.
90,821	4	10		90,850	1	
92,420	2	6		—		
94,341	1 s	4		94,377	1	
7011,34	1 ss			—		
27,345	1	3		7027,327	1	
			3513,821 II. Ordn. Normale			3513,820 II. Ordn. n.
87,253	3	1		—		
—				87,352	1	
95,36	1 ss	—		—		
95,60	1 s	—		—		
97,702	4	1		97,733	2	
7102,899	3	1		7102,937	1	
03,693	3	10		03,747	1	
03,901	1 s	10	Begleiter	—		
11,65	1 s	—		—		
—				11,844	1	
12,807	1 s	4		—		
13,192	1 ss	5		—		
			3556,881 II. Ordn Normale			3556,879 II. Ordn. n
32,187	1 s	8		—		
44,934	1	4		---		
53,72	1 s	—		—		
69,065	5	1		69,044	2	
7202,41	1 ss	—		—		
			3606,682 II. Ordn. Normale			3606,681 II. Odnr. n

Verunreinigungen.

1. Aluminium. (Tabelle 7.)

Vahle	i	Arnolds in Sn	Hampe in Sr	Hasbach in Cu	Grünter
3944,018	2 u	,026	,027	,025	,032
61,530	2 u	,538	,543	,54	,540

2. Barium. (Tabelle 8.)

Vahle	i	Frings in Ag	Hampe in Sr
4554,037	1 s	,054	,036

3. Blei. (Tabelle 9.)

Vahle	i	Klein
3683,470	1 s	,471

4. Bor. (Tabelle 10.)

Vahle	i	Klein in Pb
2496,779	3	,777
97,734	3	,731

6. Chrom. (Tabelle 12.)

Vahle	i	Burns
4289,725	1	,724

5. Calcium. (Tabelle 11.)

Vahle	i	Arnolds in Sn	Burns in Fe	Frings in Ag	Grünter in Al	Hampe in Sr	Hasbach in Cu	Holtz	Krebs in Co
3933,668	3 u	,67	,663	—	,672	—	,672	,674	,660
68,472	3	,480	,472	—	,470	,481	,476	,479	,470
4226,730	2	,730	,732	,732	—	—	,732	,728	,730
5588,750	1 s u	—	—	—	—	,745	—	,743	—
94,446	1 s u	—	—	—	—	—	—	,447	—

7. Einige Eisenlinien. (Tabelle 13.)

Vahle	i	Burns	i	Vahle	i	Burns	i
2966,899	1	,902	6 R	3872,192	1 s	,196	1 b
70,106	1 ss	,107	4 r	72,506	1	,506	6 r
73,138	1 s	,137	4 r	78,020	1	,024	6 r
83,571	1 s	,571	4 r	78,575	1	,578	6 R
3719,936	1	,938	8 R	86,283	2	,287	7 R
22,564	1	,565	6 R	87,051	1	,053	6 r
27,621	1	,622	6 R	88,520	1	,520	7 b
33,317	1	,319	6 R	95,657	1	,659	5 r
34,868	2	,869	9 R	99,709	1	,711	6 r
37,135	1	,135	7 R	3902,950	2	,950	7 r
45,562	2	,563	7 R	4383,549	2	,548	10 R
48,264	1	,264	6 R	4404,752	1	,752	8 r
49,490	2	,487	8 R				

8. Kobalt. (Tabelle 14.)

Vahle	*i*	Krebs	*i*	Hamm in Ni	Vahle	*i*	Krebs	*i*	Hamm in Ni
3405,117	1 s	,111	10 R br	,122	3502,281	1	,283	8 R br	,285
09,179	1 s	,170	10 R	,177	06,314	2	,319	10 R	,317
12,335	2	,335	8 R	—	09,849	1 s	,847	10 R	—
12,634	1 s	,630	8 R	—	12,640	1	,640	8 R	,643
17,157	1 s	,152	9 R	—	18,353	1 s	,350	9 R	,351
33,040	1 s	,037	7 R	,044	20,088	1 ss	,086	10 R	,085
43,646	1	,645	7 R	,650	23,440	1 s	,436	7 R	—
49,172	1 ss	,173	8 R	,175	26,853	1	,847	10 R	,854
53,513	1	,511	10 R	,518	29,040	1 s	,030	6 R	,039
62,808	1	,809	10 R	—	3676,553	1	,554	6	—
74,038	1	,018	10 R	—	3845,477	1 s	,481	10 R	—
89,401	1	,405	9 R	—					

9. Kupfer. (Tabelle 15.)

Vahle	*i*	Burns in Fe	Hamm in Ni	Hasbach	*i*	Klein in Pb	Krebs in Co
3247,550	1	,554	,552	,550	10 R	,540	,538
3530,387	4	—	,390	,388	6	—	,386
99,133	1	—	—	,135	6	—	,135
3602,037	1 ss	—	—	,038	6	—	—
55,861	1	—	—	,865	2	—	—
84,669	1 s	—	—	,671	2	—	—
3720,761	1 s	—	—	,770	2	—	—
3860,465	2	—	—	,467	3	—	—
61,758	2	—	—	,755	3 u	—	—
4248,969	2	—	—	,969	4	—	,969

10. Magnesium. (Tabelle 16.)

Vahle	*i*	Arnolds in Sn	Frings in Ag	Grünter in Al	Hamm in Ni	Hampe in Sr	Hasbach in Cu	Holtz in Ca	Klein in Pb	Krebs in Co	Nacken
2802,712	2	,706	,714	—	,716	,715	—	,718	—	,713	,718
52,130	2	,128	,135	,127	—	,127	,13	,123	,130	,126	,128

11. Mangan. (Tabelle 17.)

Vahle	*i*	Fuchs	*i*	Hamm in Ni
3547,789	1	,792	5 R	,790

12. Silicium. (Tabelle 18.)

Vahle	*i*	Arnolds in Sn	Grünter in Al	Hampe in Sr	Holtz in Ca	Klein in Pb	Krebs in Co
2514,323	1 ss	,325	—	—	—	—	,319
16,115	1 s	,123	—	—		—	,116
19,215	1 s	,217	—	—		—	,216
24,118	1 s	,116	—	—	—	—	—
2881,586	1	,583	,584	,586	,592	,588	,581

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser für die Anregung zu der Arbeit und die Ratschläge, mit denen er sie gefördert hat, herzlichst zu danken.

Literatur.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. VI.
2) A. Bachem, Das Bogenspektrum des Zirkons. Diss. Bonn 1910.
3) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I.
4) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn. Zeitschr. f. wiss. Phot. **1.** 325. 1903.
5) J. F. Laufenberg, Das Bogenspektrum des Cers. Diss. Bonn 1911.
6) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.** 235.
7) F. Klein, Das Bogen- und Funkenspektrum von Blei in I. A. Diss. Bonn 1913.
8) F. Goos, Weiterer Beitrag zur Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 259. 1913.
9) J. Lang, Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens. Diss. Bonn 1914.
10) Astrophys. Journ. **39.** 93. 1914.
11) W. J. Humphreys, Changes in the wave-frequencies of the lines of emission spectra of elements, their dependence upon the elements themselves and upon the physical conditions under which they are produced. Astrophys. Journ. VI. 3. 1897.
12) O. Holtz, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Calciums nach den internationalen Normalen. Diss. Bonn 1913.
13) L. Grebe, Über den Einfluß der Temperatur auf eine Rowlandsche Gitteraufstellung. Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.** 264. 1914.
14) R. Grünter, Das Bogen- und Funkenspektrum von Aluminium in I. A. Diss. Bonn 1913.
15) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 207.
16) K. Hasbach, Das Bogen- und Funkenspektrum des Kupfers nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1914.
17) S. Hamm, Messungen im Bogenspektrum des Nickels nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1913.
18) J. Frings, Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1914.
19) H. Hampe, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Strontiums nach den internationalen Normalen. Diss. Bonn 1913.
20) R. Arnolds, Das Bogen- und Funkenspektrum von Zinn in I. A. Diss. Bonn 1913.
21) A. Krebs, Das Bogenspektrum des Kobalt gemessen nach internationalen Normalen. Diss. Bonn 1916.

Bücherschau.

Photographie. Fritz Schmidt, Kompendium der praktischen Photographie. 13. Auflage, 1916, E. A. Seemann. Mk. 6,50 geb. — **Heinrich Keßler**, Die Photographie (Sammlung Göschen), 5. Auflage, 1916. — Deutscher Photographen-Kalender für 1917. Herausgegeben von K. Schwier. 1916, K. Schwier. Mk. 2,50. — Die wohlbekannten Werke, die in umgearbeiteter und erweiterter Form vorliegen, bedürfen keiner besonderen Empfehlung. — **Carl Kaiserling,** Die mikrophotographischen Apparate und ihre Handhabung. (Handbuch der mikrochemischen Technik.) 1918, Franckh. Mk. 2.25 geh. — Lehrbuch der Mikrophotographie (Phot. Bibl.). 1916, Union. Mk. 2,50 geb. — Mit Klarheit und Gründlichkeit legt der verdiente Verfasser, dessen Praktikum der wissenschaftlichen Photographie wir eine neue Auflage wünschten, die Grundlagen und Anwendungen der Mikrophotographie dar.

Optik. Deutsches Wörterbuch für die gesamte Optik. Herausg. vom Fremdwortausschuß für die Optik. 1916, A. Ehrlich. — **M. v. Rohr,** Die

optischen Instrumente. (Aus Natur und Geisteswelt.) 3. Aufl., 1918. Unter Zugrundlegung der Lehren Abbes und Gullstrands werden die optischen Instrumente in Brillen (Lesegläser), verdeutlichende und wiederholende Instrumente eingeteilt. — **A. Gleichen**, Die Theorie der modernen optischen Instrumente. 1911, F. Enke. Mk. 10,50 geh. — Die Optik in der Photographie. 1911, F. Enke Mk. 6,— geh. Das zuerst genannte Werk des bekannten Verfassers stellt ein auf elementar geometrisch-optischer Grundlage aufgebautes, wertvolles Hilfs- und Übungsbuch für Physiker und Optiker dar; das zweite enthält eine gemeinverständliche Einführung in die physiologischen und geometrisch-optischen Grundlagen der Photographie, sowie einen Abschnitt über Farbenphotographie. — **Chr. v. Hofe**, Fernoptik (Wissen und Können). 1911, J. A Barth. Mk. 5,— geb. Alle Fernrohrarten, besonders auch die militärischen Instrumente, wie Zielfernrohre und Entfernungsmesser, werden eingehend und elementar beschrieben. — **K. Doehlemann**, Grundzüge der Perspektive nebst Anwendungen. (Aus Natur und Geisteswelt.) 1916. Eine recht gute Einführung, die u. a. auch denen, die sich mit photogrammetrischen Dingen befassen wollen, von großem Wert sein wird. — **Karl Rosenberg**, Beiträge zur Stereoskopie und zur stereoskopischen Projektion. 1912, A. Hölder. Mk. 1,40 geh. Enthält die Grundlagen der stereoskopischen Aufnahmen und Bildbetrachtung, eine Schilderung der stereoskopischen Anaglyphen und ihrer Eigenschaften, sowie deren Verwendung zur Projektion. — **W. Scheffer**, Wirkungsweise und Gebrauch des Mikroskops. 1911, Teubner. Mk. 2,40 geh. — Das Mikroskop. (Aus Natur und Geisteswelt.) 2. Aufl., 1914. Der Verfasser, der als eine unserer ersten Autoritäten auf dem Gebiet der mikroskopischen Optik bekannt ist, gibt im erstgenannten Werk eine in die Tiefe gehende, gründliche Darstellung der Mikroskopie, während die kleinere Monographie in elementarer Form die praktisch-mikroskopischen Verfahren schildert. — **F. Rinne**, Elementare Anleitung zu kristallographisch-optischen Untersuchungen vornehmlich mit Hilfe des Polarisationsmikroskops. 2. Aufl., 1912, M. Jänecke. In musterhafter Darstellung führt der um die moderne Kristallerforschung hochverdiente Verfasser nach einer Übersicht über die geometrische Kristallographie in die für den Kristallographen wichtige mikroskopische Technik, besonders in die Untersuchungsmethoden in parallelem und in konvergentem polarisierten Licht, ein. — **F. P. Wimmer**, Praxis der Makro- und Mikroprojektion. 1911. O. Nemnich. Mk. 6,— geb. Eine auf guter eigener Erfahrung beruhende Anleitung für alle Arten von Projektion nebst Beschreibung der erforderlichen Hilfsmittel und Anweisung zur Herstellung von Bildern und Präparaten. — **Paul Ritter von Schrott**, Leitfaden für Kinooperateure und Kinobesitzer. 3. Aufl., 1918, Waldheim-Eberle. Kr. 5,60 geb. Ausführliche Beschreibung der Vorführungstechnik unter eingehender Darlegung der elektrotechnischen Grundlagen, mit einem Anhang über die gesetzlichen Bestimmungen.

Spektroskopie. Max Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl., 1913, J. A. Barth. Mk. 7,80 geb. Von der ersten Auflage des klassischen Werkes unterscheidet sich die Neubearbeitung dadurch, daß von vornherein keine Sätze aus der klassischen Elektrodynamik eingeführt werden, die später eine Änderung erfahren müssen. Andererseits wird der Anschluß der neueren, vom Verf. begründeten Anschauungen, besonders der Quantenhypothese, an die klassische Dynamik so eng wie möglich gestaltet, unter Vermeidung aller zur Zeit noch zu radikal erscheinenden Schlußfolgerungen. — **Heinrich Konen**, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. (Die Wissenschaft, Bd. 49.) 1913, Vieweg. Mk. 13.50 geb. Dem Plan der Sammlung entsprechend, dem dieses ausgezeichnete Werk angehört, hat der Verf. bei der Darstellung der Leuchterscheinungen an Gasen und Dämpfen, insonderheit bei der den Hauptanteil des Buches bildenden Erörterung über die Gesetzmäßigkeit in Spektren, sich auf dasjenige beschränkt, was als einigermaßen gesicherter Besitz der Wissenschaft gelten darf. Der Berichterstatter bedauert lebhaft, angesichts der ungeheuren Raumknappheit sich mit diesem kurzen Hinweis begnügen zu müssen, hofft aber in späteren besseren Zeiten ausführlich auf das wertvolle Werk zurückkommen zu können. Da für eine verhältnismäßig kurze Bearbeitung dieses Themas ein großes Bedürfnis vorlag, ist auf eine baldige Neuauflage zu hoffen, bei der sich der Verf. das große Verdienst erwerben könnte, in seinem schönen theoretischen Schlußkapitel die inzwischen zu großer Bedeutung gelangten Bohrschen An-

schauungen und Verwandtes in einer Form darzustellen, die auch dem Nichtphysiker zugänglich ist. — **L. Graetz**, Das Licht und die Farben. (Aus Natur und Geisteswelt.) 4. Aufl., 1916. — **A. Zart**, Farben und Farbstoffe. (Aus Natur und Geisteswelt.) 1915. Eine hübsche Zusammenstellung der natürlichen und künstlichen anorganischen und organischen Farbstoffe, ihrer Verwendung, Echtheit und wirtschaftlichen Bedeutung. — **O. Zoth**, Über die Natur der Mischfarben auf Grund der Undulationshypothese (Sammlung Vieweg). 1914. Mk. 2,80 geh. Von der Anschauung ausgehend, daß den homogenen Spektralfarben einfache Sinusschwingungen (vgl. „Ton"), den inhomogenen Farben zusammengesetzte Schwingungen mit konstanter Periode (vgl. „Klang") entsprechen, erörtert der Verf. an der Hand zahlreicher Kurventafeln die Natur der Mischfarben, der Komplementärfarben, des weißen Lichtes usw. — **J. Lifschitz**, Die Änderung der Lichtabsorption bei der Bildung organischer Säuren. (Sammlung Herz.) 1914, F. Enke. Durch den von A. Hantzsch aufgestellten und begründeten Satz, daß allen wesentlichen Änderungen der spektralen Absorption chemische Änderungen zu Grunde liegen, ist ein äußerst wichtiges Prinzip für die Konstitutionsbestimmung gewonnen worden, dessen Fruchtbarbeit der langjährige Mitarbeiter Hantzschs für die Erforschung der Salzbildung und verschiedener damit im Verbindung stehender Fragen (wie Tautomerie, Chromoisomerie, Polychromie u. a.) in der vorliegenden interessanten Schrift darlegt. — **H. Lux**, Das moderne Beleuchtungswesen. (Aus Natur und Geisteswelt.) 1914, Teubner. Eine klare Darstellung der wissenschaftlichen und der technischen Grundlagen des Beleuchtungswesens. — **R. Blochmann**, Luft, Wasser, Licht und Wärme. (Aus Natur und Geisteswelt.) 1914. Vierte Auflage der bekannten Schrift, die wegen der Beziehungen zur Leuchttechnik an dieser Stelle genannt werden mag.

Photochemie. J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. 1912, Akad. Verlagsgesellschaft. Auf Grund reicher eigener Erfahrungen gibt der Verf. eine gründliche Beschreibung der Lichtquellen, der Lichtthermostaten, sowie zahlreicher optischer Meßinstrumente; ein umfangreicher Abschnitt schildert photochemische Vorlesungsversuche (über Strahlungs- und Luminiszenzerscheinungen, über Lichtreaktionen, über photoelektrische Vorgänge u. a.); wertvolle Konstantenzusammenstellungen und Rechentabellen beschließen das nützliche und vielseitige Werk. — **S. E. Sheppard**, Lehrbuch der Photochemie. 1916, J. A. Barth. Auf breiter Grundlage gibt der Verf. einen Bericht über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Photochemie Mögen auch manche der theoretischen Anschauungen des Verf. zu Einwendungen Veranlassung geben — die Reichhaltigkeit und die Originalität der Darstellung machen das Werk zu einer Fundgrube für alle, die sich ernsthaft mit dem jüngsten, vielversprechenden Zweig der Physikochemie beschäftigen wollen. — **H. Schroeder**, Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäure-Assimilation und ihrer Grundlagen. 1917, G. Fischer. Eine sehr sorgfältig bearbeitete Zusammenstellung aller Forschungsergebnisse von Liebig bis Willstätter und Stoll, die für Chemiker und Botaniker gleich wertvoll ist.

Meteorologie und Astronomie. Alfred Wegener, Thermodynamik der Atmosphäre. 1911, J. A. Barth. Mk. 12,— geb. Während die übrigen Teilgebiete der Physik der Atmosphäre, wie die Elektrizität, die Optik u. a. des Luftmeeres, ausführliche Bearbeitungen erfahren haben, fehlte es bisher vollständig an einer Thermodynamik der Atmosphäre; diese Lücke wird durch das vorliegende ausgezeichnete Buch ausgefüllt, das den ersten Teil einer groß angelegten Physik des Luftmeeres darstellt. — **Fr. Busch** und **Chr. Jensen**, Tatsachen und Theorien der atmosphärischen Polarisation. 1911, Gräfe & Sillem. — **J. B. Messerschmidt**, Der Sternhimmel. (Bücher der Naturwissenschaft.) Reclam. — **Sv. Arrhenius**, Das Schicksal der Planeten. 1911, Akad. Verl. — **A. Righi**, Kometen und Elektronen. 1911, Akad. Verl. — **Kelvin Mc Kready**, Sternbuch für Anfänger. 1913, J. A. Barth. Mk. 12,— geb. Wer sich ohne besondere Hilfsmittel an der Sternenwelt erfreuen will, findet in dem mit großer Begeisterung geschriebenen Buch einen durch vorzügliche Abbildungen unterstützten trefflichen Wegweiser.

Physik. E. Grimsehl, Lehrbuch der Physik. 2 Bde., 3. Aufl., 1914/16, Teubner. Mk. 18,— geb. Die Neubearbeitung des wohlbekannten Lehrbuchs bringt im 1. Band starke Erweiterungen der Abschnitte über das Flugproblem, über die

mechanische Wärmetheorie, über Photometrie u. a.; neu eingefügt ist ein besonderes Kapitel über Kraftübertragung. Der 2. Band ist nach dem Heldentod des Verfassers unter Mitarbeit von mehreren Fachgenossen, z. B. von H. Geitel (Luftelektrizität), W. Hillers (Röntgenstrahlen, Radioaktivität, Funkentelegraphie) u. a. im Sinne des verdienten Verfassers herausgegeben worden. — **F. Auerbach,** Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre (Einführung in die Physik). (Aus Natur und Geisteswelt.) 4. Aufl., 1917. — **H. Sieveking,** Moderne Probleme der Physik. 1914, Vieweg. Mk. 4,50. Eine größere Anzahl von anregenden und klaren Vorträgen über Elektronentheorie, Radioaktivität, Röntgenstrahlen, Relativitätsprinzip, Strahlungstheorie u. a. — **S. Valentiner,** Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung. — Anwendungen der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie. (Sammlung Vieweg Heft 15 und 16.) 1914. Je Mk. 2,60. Eingehende und für Leser mit gutem physikalischen und einigen mathematischen Kenntnissen faßliche Ausführungen über die gegenwärtig im Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses stehende Quantenlehre. — **La Rosa,** Der Äther. 1912, J. A. Barth. Mk. 2,50. — Eine Geschichte des Äthers, in der die Relativitätstheorie und die neuen Zeit- und Raumbegriffe weitgehend erörtert werden. — **G. Bucky,** Die Röntgenstrahlen und ihre Anwendungen. (Aus Natur und Geisteswelt.) 1918. Elementare Einführung in die Physik und die Technik der Röntgenstrahlen. — **R. Pohl** und **P. Pringsheim,** Die lichtelektrischen Erscheinungen. (Sammlung Vieweg.) 1914. Mk. 3,—. Die Elektronenabspaltung durch strahlende Energie, besonders der normale und der selektive Photoeffekt an Metallen und an nichtmetallischen Stoffen, die Bedeutung der Oberflächenschichten u. a. werden von den zu den besten Kennern des Gebietes gehörenden Autoren beschrieben. — **A. L. Hughes,** Die Lichtelektrizität. 1915, J. A. Barth. Mk. 5,60. — Dem Inhalt nach dem vorgenannten Buch sehr ähnlich; die Erscheinungen an nichtmetallischen Stoffen werden verhältnismäßig ausführlich beschrieben.

Physikalische Chemie. J. D. van der Waals — Ph. Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik. 2 Bde., 1908/12, Maas u. van Suchtelen und J. A. Barth. Mk. 12,— u. 24,—. Ein Schüler des großen Forschers hat dessen Vorlesungen bearbeitet und unter Mitwirkung des Meisters herausgegeben. Der Physikochemiker wird mit besonderem Interesse die Kapitel über Phasenlehre, heterogene Gleichgewichte u. a. durcharbeiten. — **R. Blondlot,** Einführung in die Thermodynamik. 1913, Th. Steinkopff. Mk. 4,—. Eine originelle und klare Darlegung der thermodynamischen Grundlehren. — **K. Jellinek,** Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. I, 1914, F. Enke. Mk. 24,—. Im vorliegenden Teil wird der gasförmige Aggregatzustand und ein Teil des Flüssigkeitszustandes behandelt. Die Darlegungen geschehen auf breiter Grundlage, gehen tief auf die Materie ein und sind von großer Klarheit. Den weiteren Bänden wird man mit Interesse entgegensehen. — **K. Jellinek,** Physikalische Chemie der Gasreaktionen. 1913, S. Hirzel. Mk. 30,—. Das wichtige und umfangreiche Gebiet der Gasreaktionen wird vom Standpunkt der modernen Theorien (Nernstscher Wärmesatz, Quantentheorie, Strahlungslehre u. a.), die selbst gründlich erörtert werden, in mustergültiger Weise dargestellt. — **B. Bavink,** Einführung in die allgemeine Chemie. (Aus Natur und Geisteswelt.) 1917. Eine ganz modern gehaltene Einführung von großer Klarheit, der man weiteste Verbreitung und eine baldige Neuauflage (möglichst unter Erweiterung einzelner Abschnitte, z. B. über galvanische Elemente, chemische Dynamik) wünschen möchte. — **W. A. Roth,** Physikalisch-chemische Übungen. 2. Aufl., 1916, L. Voss. Der bekannte vortreffliche Leitfaden ist in stark vermehrter Auflage erschienen; sehr willkommen sind u. a. die eingefügten schönen Freihandversuche.

Verschiedenes. Bastian Schmid, Handbuch der naturgeschichtlichen Technik (unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben). 1914, Teubner. Mk. 15,—. Ein sehr reichhaltiges Werk, das vorwiegend die biologische Technik behandelt. Für unseren Leserkreis bringt besonders der von B. Wandolleck bearbeitete Abschnitt über „Photographie“ mancherlei beachtenswertes. — **A. Hellwig.** Moderne Kriminalistik. (Aus Natur und Geisteswelt.) 1914. — **Th. Volbehr,** Bau und Leben der bildenden Kunst. (Aus Natur und Geisteswelt.) 1914.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVIII. Band. 1918. Heft 7 u. 8.

Über die Depolarisatoren des Becquereleffektes.

Von

Alexander von Samsonow.

Mit 20 Figuren im Text.

Als Becquereleffekt bezeichnen wir folgende Erscheinung: bilden wir eine galvanische Kette aus zwei identischen Elektroden, welche in einen Elektrolyt tauchen, und einem Galvanometer; wenn wir eine der Elektroden belichten, so erweist sich der Becquereleffekt in einem elektrischen Strom, welcher von dem Galvanometer angezeigt wird; oder, stellen wir uns eine Elektrode vor, die in einen Elektrolyt taucht, — dieselbe zeigt nach einer gewissen Zeit ein praktisch stationäres Potential an — so verändert sich dieses Potential bei einer Belichtung der Elektrode. Wenn wir sehr starke Lichtquellen und sehr empfindliche Meßinstrumente anwenden würden, so hätten wir wahrscheinlich den Becquereleffekt an beliebigen Elektroden beobachten können. In der Praxis aber werden wir im allgemeinen auf einen bedeutenden Effekt stoßen, entweder wenn wir eine metallische Elektrode benützen, welche mit einer Oxyd- oder Haloidschicht versehen ist, oder wenn wir eine Edelmetallelektrode anwenden, welche in eine lichtempfindliche Flüssigkeit taucht.

Die ersten Beobachter des Becquereleffekts: Becquerel, Dewar, Rigollot[1] und andere lenkten ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich auf das rein Experimentelle der Erscheinung. Die wenigen theoretischen Betrachtungen dieser Autoren deuten darauf, daß sie die Entstehung der Potentialdifferenz, beziehungsweise des Photostromes auf Konzentrationsveränderung von elektromotorisch wirksamen Stoffen zurückführten. Es sei auch nebenbei bemerkt, daß die Untersuchungen Becquerels zu einer Zeit ausgeführt wurden, in welcher die modernen elektrochemischen Theorien noch nicht begründet waren. Es scheint auch, daß Becquerel und Dewar die Entstehung des Photostroms und nicht die der Potentialdifferenz als Grundeffekt ansahen; der Photostrom soll der Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion proportional sein.

Luggin[2]) hat zuerst den Becquereleffekt so eingehend untersucht und vermittelst einer so vollkommen ausgearbeiteten experimentellen Methode, daß die Möglichkeit gegeben war, die Messungsresultate zur Aufstellung und Prüfung photochemischer Grundgesetze anzuwenden. Für den Becquereleffekt selbst fand Luggin folgende Gesetzmäßigkeit: Die Stärke (Dichte) des Photostromes ist der Lichtstärke proportional und auch proportional der Differenz zwischen dem Potential im gegebenen Augenblick und dem „Gleichgewichtspotential", das heißt demjenigen

Potential der Elektrode, bei welchem der Photostrom gleich Null ist. Das Gleichgewichtspotential hängt von der Lichtstärke ab und ist, in gewissen Grenzen, proportional deren Logarithmus.[3])

Außer dem normalen Photostrom, welcher die Elektrode positiv aufladet, hat Luggin noch Ströme entgegengesetzter Richtung beobachtet — die Solarisationsströme. Je höher das Potential ist, bei welchem die Messung ausgeführt wird, desto geringer der normale Effekt, desto größer aber die Solarisation. Bei gewissem Potential verändern sowohl die Aufladung im Lichte, als auch der Photostrom ihr Vorzeichen. Luggin führte, wie bekannt, seine Messungen aus mit Platinelektroden, die mit einer Schicht von Silberchlorid oder -bromid belegt waren. Der Zusammenhang mit den photographischen Prozessen zeigte sich aus der Gegenüberstellung der normalen photographischen Prozesse und normalen Photoströme einerseits und der Solarisationsströme und der photographischen Solarisation andrerseits.

Luggin[4]) hat zwei Tatsachen zu erklären: das proportionale Verhältnis zwischen dem Photostrom und der Lichtstärke, und die Abhängigkeit des Photostroms vom Potential der Elektrode. Die erste Tatsache steht in guter Vereinbarung mit dem experimentellen photochemischen Grundgesetz, welches von einer Proportionalität zwischen der Lichtstärke und der Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion spricht, läßt sich doch Luggin von der Vorstellung führen, daß der Photostrom gespeist wird durch Elektronen, die frei werden beim Übergang in den Ionenzustand der elektromotorisch wirksamen Stoffe (Br, Cl, J), die sich an der Elektrode infolge der Belichtung entwickeln.

Die Vorstellung vom Gleichgewichtspotential steht mit der Ansicht im Zusammenhang, daß der lichtempfindliche Stoff einen Zuwachs des thermodynamischen Potentials im Lichte erfährt. Die Wirkung, welche die sich im Lichte entwickelnden Haloide ausüben, ist nach Luggin eine doppelte. Erstens vergrößert sich im Lichte der Brom- oder Chlordruck an der Elektrode, weshalb sich auch das Potential der Oberfläche ändert, bis das Gleichgewichtspotential erreicht ist (oder ein anderes stationäres Potential, wenn andere Wirkungen außerdem vorhanden sind). Zweitens wirken die entstandenen Gasmengen als Polarisatoren, die allmählich die ganze Masse der Elektrode durchdringen (Luggin benutzt die mit Silberhaloiden belegten Platinelektroden). Der Photostrom selbst steht im proportionalen Verhältnis: zu dieser Polarisation, zu der vom Licht verursachten elektrolytischen Dissoziation und zu der Lichtstärke selbst. Es liegt auf der Hand, daß die Größe dieser Polarisation vom Potential der Elektrode abhängen kann und muß. Auf diese Weise finden die von Luggin experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten ihre theoretische Rechtfertigung; für die Erscheinungen der Solarisation gibt Luggin keine endgültige Erklärung an.

Ein Versuch, den Becquereleffekt auf die Veränderung des thermodynamischen Potentials zurückzuführen, ist von Baur[5]) und seinen Schülern gemacht worden. Über die Baursche Theorie werden wir noch am Schluß dieser Abhandlung zu sprechen haben; es sei auch verwiesen auf frühere Abhandlungen von mir sowie von Goldmann. Die Solarisationserschei-

nungen sind auch von Baur[6]) und seinen Schülern[7]) beobachtet worden und finden dort ihre Erklärung in der Annahme, daß sich Effekte von verschiedenen Vorzeichen übereinanderlagern, welche der Gegenwart von verschiedenem lichtempfindlichen Stoffen zu verdanken sind; diese Stoffe liefern nun unabhängig voneinander ihren Beitrag zum Gesamteffekt.

Einen wesentlich anderen Standpunkt zur Erklärung des Becquereleffekts hat Goldmann[8]) in seiner Elektronentheorie desselben eingenommen. Zum Teil, aber nur zum Teil, spricht die Goldmannsche Theorie dasselbe aus wie die Lugginsche, nur in Elektronensprache übersetzt. Als erster hat Scholl[9]) den Becquereleffekt auf eine Elektronenabspaltung zurückgeführt, wobei er das Auftreten von freien Elektronen im feuchten Jodsilber, bei Belichtung mit sichtbarem Licht, nachgewiesen hat. Vorliegende Arbeit hat zum Zweck vor allem die genaue Untersuchung der Solarisation beim Becquereleffekt. Es hat sich gezeigt, daß die Solarisation[10]) der notwendige Begleiter des normalen Effektes ist, ja, daß beide Effekte zusammen den wirklichen Becquereleffekt darstellen, welcher seiner Natur nach ein zweiseitiger, wenn auch unsymmetrischer elektrischer Effekt ist.

Experimenteller Teil.

§ 1. Alle in dieser Abhandlung beschriebenen Experimente beziehen sich auf Messungen, die an oxydierten Kupferelektroden angestellt wurden. Die ersten Beobachtungen des Becquereleffekts an oxydierten Kupferelektroden sind von Becquerel selbst ausgeführt worden. Ein umfangreiches qualitatives Material ist von Rigollot[11]) gesammelt worden. Kupferoxyd ist auch als Material verwendet worden von Goldmann und Brodsky[12]) in einer für den Becquereleffekt grundlegenden Arbeit.

Die von mir benutzten Elektroden wurden auf folgende Weise hergestellt. Aus einem dünnen Kupferblech wurde ein 3×3 qcm großes Stück ausgeschnitten mit einem Stiel, etwa $^1/_2$ cm breit und 10 cm lang, der als Zuleitung diente. Die Oxydierung geschah einfach durch Erwärmung über einer Bunsenflamme, nachdem das Blech gehörig mit Schwefelsäure und Alkohol gereinigt war. Das Blech wurde dünn genommen wegen der größeren Reinheit der dünneren Bleche, auch oxydieren sich die dünnen Bleche gleichmäßiger. Die Farbe einer gelungenen Elektrode ist braunviolett und nicht allzu dunkel. Die Rückseite der Elektrode wurde mit Schellack gedeckt durch Anstreichen mit einer Lösung von Schellack in Alkohol; die Schellackschicht wurde mit Paraffin überdeckt und dann mit Paraffin auf einen Zelluloidstreifen aufgekittet, der dieselbe Form hatte wie das Kupferblech. Letzteres geschah wegen der zu großen Biegsamkeit der dünnen Bleche. Zum Schlusse wurde alles, mit Ausnahme der quadratischen Elektrodenfläche und einer Ansatzstelle für Klemmen am oberen Teil des Stiels, mit Paraffin überstrichen. Auf diese Weise lassen sich leicht einige Dutzend Elektroden binnen weniger Stunden herstellen. An diesen Elektroden wurde nun sowohl die Potentialverschiebung als auch die Photoströme bei Belichtung gemessen, beides eventuell bei beliebigem Potential der Elektrode, was vermittelst einer Polarisierungseinrichtung zu erreichen war. Alle diese Messungen wurden vermittelst

einer von Goldmann hergestellten Universalschaltung vorgenommen, die es gestattet, alle für den Becquereleffekt in Betracht kommenden elektrometrischen und galvanometrischen Messungen auszuführen. Die ganze Versuchsanordnung ist mir in liebenswürdigster Weise von Herrn Dr. Goldmann für meine Versuche zur Verfügung gestellt worden, wofür ich ihm auch hier den besten Dank sage. Das Schema der Schaltung und die Beschreibung derselben entnehme ich der schon erwähnten Abhandlung von Goldmann und Brodsky.

Das Galvanometer ist ein Drehspuleninstrument von Keiser & Schmidt mit 200 Ohm Spulenwiderstand; es wurde mittels eines Nebenschlusses von 800 Ohm aperiodisch gedämpft. Es wurde mit objektiver Ablesung gearbeitet. 1 mm Ausschlag entsprach $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp.

Der Nebenschluß N von Siemens & Halske hat 30000 Ohm Widerstand zwischen N_1 und N_3; davon kann $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ in den Hauptstromkreis zwischen N_1 und N_2 gelegt werden; es waren

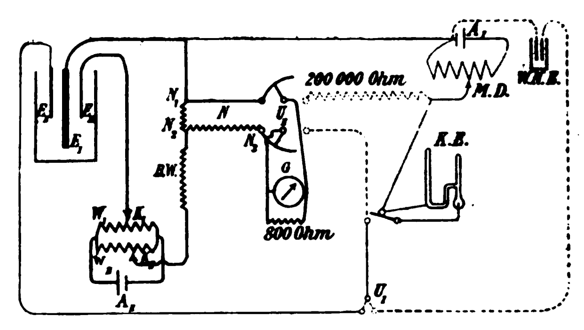


Fig. 1.

außerdem mittels eines hinzugefügten Widerstandes von 100 Ohm (auf der Fig. 1 nicht bezeichnet) Verhältnisse von $^1/_{75}$ und $^1/_{300}$ herstellbar. In demselben Verhältnis reduzierte sich der Ausschlag des Galvanometers.

W_I und W_{II} sind Rheogöttwiderstände von Ruhstrat von 260 bzw. 370 Ohm. Während die feinere Regulierung des polarisierenden Stromes durch Verschiebung von R_I geschah, wurde die gewünschte Größenordnung der Stromstärke mittels des Ballastwiderstandes BW von 0, 900. 9900 Ohm erzielt.

Das Kapillarelektrometer nach Luther[13]) hatte eine Empfindlichkeit von 1,75 Skalenteilen Ausschlag pro Millivolt. 0,1 Millivolt Potentialdifferenz war noch leicht festzustellen.

Als Meßdraht wurde eine Präzisionswalzenbrücke nach Kohlrausch von Hartmann & Braun (Frankfurt a. M.) verwendet."

Bei verschiedenen Schaltungen wurden folgende Messungen ausgeführt:

„a) Messungen bei konstantem Elektrodenpotential (lichtelektrische Charakteristik). Die Potentialdifferenz zwischen der empfindlichen Elektrode E_I und der Vergleichselektrode E_{II} (Kalomel-Normalelektrode) wird unter Verwendung des Kapillarelektrometers KE als Nullinstruments

durch Kompensation an dem von einem Akkumulator A_I gespeisten Meßdraht *MD* in üblicher Weise gemessen. Der Reduktionsfaktor für die Ablesung am Meßdraht wurde mit dem Weston-Normalelement *WNE* bestimmt, welches an Stelle von E_I—E_{II} mittels Umschalters U_I eingeschaltet wurde.

Um die Elektrode E_I auf das gewünschte Potential zu polarisieren, wird vor dem Akkumulator A_{II} mittels längs der Widerstände W_I und W_{II} verschiebbarer Kontakte K_I und K_{II} eine passende Spannung abgezweigt; der polarisierende Strom tritt durch die Hilfselektrode E_{III} in die Zelle ein und fließt von E_{II} durch den Galvanometernebenschluß *N* und einen Ballastwiderstand *BW* nach K_{II} zurück. Das Galvanometer ist mittels Umschalters U_{II} an den Nebenschluß *N* angeschlossen.

b) Messungen der Potentialänderung im Lichte einer nicht polarisierten Elektrode. Der Stromkreis E_I—E_{III} wird unterbrochen. Das Potential der Elektrode und seine Änderung während der Bestrahlung werden wie oben nach dem Kompensationsverfahren gemessen. Zur Messung der zeitlichen Änderung des Potentials im Lichte und nach der Abdunkelung (Aufladungs- und Entladungskurve) wird durch Umlegen von U_{II} das Galvanometer an Stelle des Kapillarelektrometers in einen Vorschaltwiderstand von 200000 Ohm eingeschaltet. Der Wert eines Teilstriches des Galvanometerausschlages in Volt wird bestimmt, indem man eine bekannte Potentialdifferenz am Meßdraht zuschaltet und den entsprechenden Galvanometerausschlag mißt."

c) Ich habe solche Messungen gemacht, deren Ausführungsmethoden oben beschrieben sind, und außerdem noch Potentialhubmessungen für Elektroden, welche bis zu einem gewissen Potential polarisiert waren. Für diesen Zweck wurde die Elektrode, wie unter a) beschrieben, polarisiert, danach wurde das Galvanometer umgeschaltet, ohne den polarisierenden Strom zu unterbrechen und weiter wie unter b) beschrieben gemessen.

Die lichtempfindliche Elektrode befand sich in einem Leyboldschen Trog, welcher mit dem Elektrolyt angefüllt war. Um die Versuchsflüssigkeit vor Verunreinigung durch den Elektrolyt der Normalelektrode zu schützen, wurde der Heber der letzteren nicht in den Trog selbst eingetaucht, sondern in ein dem Gefäß der Normalelektrode ähnliches Gefäß, welch letzteres die Verbindung mit dem Trog vermittelte. Der innere Widerstand der Kette war etwa 200000 Ohm. Die verwendeten Chemikalien waren, wo nicht anders angegeben, von Kahlbaum „Zur Analyse". Als Lichtquelle wurde eine 100kerzige Osramlampe benutzt für 110 Volt. Der Strom für die Lampe wurde von einer für andere Zwecke nicht gebrauchten Akkumulatorbatterie geliefert. Die Klemmenspannung wurde kontrolliert und reguliert.

Um sich zu überzeugen, daß die angewandten Elektrolyte bei den Versuchsbedingungen nicht ihrerseits lichtelektrisch empfindlich sind, wurde statt der Kupferoxydelektrode ein Platinblech eingeschaltet. Vor jedem Versuch mit einer neuen Substanz wurde ein Kontrollversuch am Platinblech, auch bei dessen Polarisierung ausgeführt. Es zeigte sich, daß bei keinem der angewendeten Elektrolyten eine lichtelektrische Empfindlichkeit desselben zur Geltung kam.

§ 2. Die meisten Messungen sind zur Aufnahme von Aufladungskurven ausgeführt. Da die Potentiale mit dem Galvanometer gemessen wurden, so ist zuerst geprüft worden, ob bei dem gewählten Widerstand des Stromkreises das Galvanometer wirklich ein Elektrometer vertreten konnte. Das wurde dadurch festgestellt, daß die Gestalt der Aufladungskurve dieselbe war, ob man den Galvanometerstromkreis während der ganzen Kurvenaufnahme schloß, oder für jede Potentialmessung einzeln.

Es ist versucht worden, das Wesen der Solarisation durch Messungen des Becquereleffekts in verschiedenen Medien zu ermitteln. Als Vergleichs- oder Standardmedium wurde eine $^1/_{10}$n.-Natriumsulfatlösung genommen. Die Aufladungskurve für eine in Sulfat eingetauchte Elektrode ist meistens durch einen wohlausgebildeten Solarisationsteil charakterisiert, was aus den betreffenden Kurven leicht zu ersehen ist.

Aufladungsmessungen in Nitrat-, Chlorat-, Bromat- und Jodatlösungen; die Elektroden sind vollständig stabil in diesen Lösungen, es verändert sich in ihnen weder ihr Aussehen, noch ihre aktinische Empfindlichkeit. Zum Vergleich sind immer zwei Messungen im Sulfat und dem betreffenden Elektrolyt ausgeführt worden. Für jedes Paar von Messungen wurde eine frische Elektrode genommen, um der Gefahr einer eventuellen Wirkung der Vorgeschichte der Elektrode aus dem Wege zu gehen. Alle genannten Elektrolyte absorbieren nur ultraviolette Strahlen. Man brauchte sich deshalb nicht um die Schwächung des Lichtes durch Absorption zu kümmern, da nur Tröge aus dickem Glas verwendet wurden. Die Entfernung der Lampe betrug 20 cm.

Die Gestalt der Aufladungskurven hängt von dem Anfangspotential der Elektrode ab. Um bei der Verwertung des Versuchsmaterials möglichst unabhängig von theoretischen Spekulationen operieren zu können, hat es sich als wünschenswert erwiesen bei der Aufnahme der beiden Aufladungskurven, im Sulfat und im anderen Elektrolyt, von demselben Anfangspotential auszugehen. Ein Polarisieren der Elektrode für diesen Zweck war nicht unbedenklich, da dadurch das Medium an der Elektrode sich unzweifelhaft verändert, abgesehen davon, daß das Hinzukommen des polarisierenden Stromes die Messungen weniger sicher gestaltet. Der Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen, ermöglichte eine Besonderheit der Einstellung der Kupferoxydelektroden in verschiedenen Elektrolyten, die hier erörtert werden muß. Wenn wir eine Elektrode in den Elektrolyt eintauchen, so werden wir sehen, daß sie nicht sofort ein endgültiges Potential, welches wir natürliches Potential nennen wollen, annimmt. Meistens wird dieses praktisch endgültige Potential in etwa einer halben bis einer Stunde erreicht, für Sulfat liegt es zwischen −25 und −100 Millivolt, bezogen auf die Kalomelelektrode. Es ist schwer, genau zu bestimmen, wodurch dieses natürliche Potential beeinflußt wird; unter anderem ist nicht klar, welche Rolle dabei die Kupferoxydschicht spielt. Sicher ist, daß für das natürliche Potential die im Elektrolyt aufgelöste und von der Elektrode absorbierte Sauerstoffmenge von Bedeutung ist. In den verschiedenen Elektrolyten stellen sich verschiedene natürliche Potentiale ein, wobei sich dieselben für unsere Kupferoxydelektrode in einer Reihenfolge ordnen, wie sie sich geordnet hätten bei Anwendung einer Edel-

metallelektrode, d. h. je stärker das Oxydationsmittel ist, desto positiver ist das natürliche Potential der Elektrode, je stärker reduzierend der Elektrolyt, desto negativer das Potential.

Nun zeigt die Erfahrung, daß, wenn eine frische Elektrode in die Sulfatlösung eingetaucht wird, der Gang des Potentials von positiveren nach negativeren Werten führt; in Chlorat, Bromat und Jodat aber von negativeren zu positiveren, wobei der Anfangswert in Chlorat, Bromat und Jodat meistens negativer als der in Sulfat ist. Dieses zeigen uns folgende Tabellen 1 und 2.

Tabelle 1.

Gang der Potentiale.

Zeit	Potential	Zeit	Potential	Zeit	Potential	
9 Uhr 55′	-61	10 Uhr 15′	-40	10 Uhr 20′	-35	in Sulfat
59′	69	30′	-66	40′	-70	
10 Uhr 20′	-74	48′	-72			
11 Uhr 34′	-34	5 Uhr 6′	-29	4 Uhr 34′	-96	in Chlorat
45′	-32	20′	-34	46′	-81	
12 Uhr 15′	-32	45′	-31	5 Uhr 3′	-73	
				33′	66	
11 Uhr	-147	10 Uhr 23′	-140	11 Uhr	-127	in Bromat
15′	-112	26′	-121	5′	-108	
25′	-105	38′	-104	6′	-106	
37′	-96	49′	-98	7′	-104	
52′	-91	11 Uhr 5′	-93	8′	-103	
12 Uhr 6′	-89	40′	-87	9′	-99	
2 Uhr	-81			10′	-97	
3 Uhr 51′	-77					
4 Uhr 15′	93	5 Uhr 40′	-117	11 Uhr 22′	-115	in Jodat
25′	86	6 Uhr 10′	-98	32′	120	
35′	-69	27′	-89	53′	-106	
		47′	-88	12 Uhr 15′	-96	
		in 24 Stunden	-43			

Potential in Millivolt in bezug auf die Kalomelelektrode.

Tabelle 2.

Anfangswerte des Potentials beim Eintauchen in die Lösung.

Sulfat	Bromat	Sulfat	Jodat	Sulfat	Chlorat
-59	-147	-72	-93	-46	-29
-64	-140	46	-117	-35	-34
-62	127	-40	-115	-52	-56

Jedes Paar von Zahlen bezieht sich auf eine andere Elektrode. Wie nahe aneinander die Dunkelpotentiale vor der Belichtung waren, ist aus den Figg. 2–5 zu sehen.

Daraus folgt das angewandte Verfahren: die Aufladungskurve wurde zuerst im Sulfat aufgenommen (Messungsmethode b), danach wurde die Elektrode in destilliertem Wasser gewaschen und in die andere Flüssigkeit

gebracht. Es wurde der Gang des Potentials beobachtet und mit der Aufnahme der zweiten Aufladungskurve gewartet, bis dasjenige Potential erreicht wurde, bei welchem der Vergleichsversuch im Sulfat ausgeführt wurde; vorausgesetzt ist dabei, daß der Gang des Potentials sich so verlangsamt hatte, daß er nicht die Messung beeinflussen konnte. Es ist bemerkenswert, daß in dem stärkeren Oxydationsmittel, dem Bromat, das Potential sofort nach dem Eintauchen der Elektrode am negativsten ist und dasselbe nur mit der Zeit zu positiveren Werten übergeht, was aus den Tabellen 2 bzw. 1 zu ersehen ist. Im Chlorat zeigt die Elektrode sofort nach dem Eintauchen nahezu dasselbe Potential an wie im Sulfat, es wird aber schnell positiver, so daß vergleichende Versuche erschwert sind. Kontrollversuche zeigten, daß das längere Verbleiben der Elektroden in den genannten Elektrolyten von keinem Einfluß auf die Aufladungskurve ist, und daß, sowie sich ein einigermaßen konstantes Potential eingestellt hatte, so daß eine Messung eben möglich war, auch die charakteristische Wirkung der betreffenden Lösung im vollen Maße vorhanden war.

Im folgenden werden nur die gewonnenen Aufladungskurven gezeichnet und nur als Beispiel sei eine vollständige Messung hier angegeben:

Elektrode № 19 in $^{1}/_{10}$ n. Natriumsulfatlösung. 100kerzige Osramlampe bei 110 Volt 20 cm entfernt. Das Westonelement gibt 518 Striche auf der Walzenbrücke. 50 Striche der Brücke entsprechen 104 Strichen der Galvanometerskala; daraus wird ausgerechnet: 1 Strich der Galvanometerskala entspricht 0,94 Millivolt. Das natürliche Potential = 37,7 auf der Brücke ≙ —72 Millivolt, bezogen auf die Kalomelelektrode.

Zeit	Galv.	Potential	
		Galv. Strom	Millivolt
3 Uhr 50′	421,0	0	0
10″	482,0	61,0	57,0
20″	481,5	60,5	57,0
30″	479,5	58,5	55,0
40″	478,5	57,5	54,0
50″	477,5	56,5	53,0
51′	477,0	56,0	52,5
52′	473,5	52,5	50,5
53′	471,5	50,5	48,5
54′	469,5	48,5	46,5
55′	468,5	47,5	45,5
10″	437,0	16,0	13,5
20″	433,0	12,0	11,0
30″	431,0	10,0	8,5
40″	429,0	8,0	7,0
50″	428,5	7,5	6,0
56′	427,0	6,0	5,0
57′	425,0	4,0	3,5
58′	423,0	2,0	2,0
59′	422,0	1,0	1,0
4 Uhr	421,0	0,0	0,0

Dieselbe Elektrode in $^{1}/_{10}$ Natriumjodatlösung. Der Gang des natürlichen Potentials:

Zeit	Walzenbrücke
4 Uhr 15′	48,5
25′	45,0
35′	36,0
40′	36,0

50 Walzenbrücke = 96 Galv.; daraus 1 Galv. = 1,00 Millivolt.

Zeit	Galv.	Potential Galv.	Potential Millivolt
4 Uhr 45′	422,0	0	0
10″	508,0	86,0	86,0
20″	513,0	91,0	91,0
30″	514,0	92,0	92,0
40″	516,0	94,0	94,0
50″	517,0	95,0	95,0
46′	518,0	96,0	96,0
47′	527,0	105,0	105,0
48′	542,0	120,0	120,0
49′	552,0	130,0	130,0
50′	556,5	134,5	134,5
51′	559,5	137,5	137,5
52′	561,5	139,5	139,5
53′	562,5	140,5	140,5
54′	563,0	141,0	141,0
55′	563,0	141,0	141,0
10″	513,0	91,0	91,0
20″	500,0	78,0	78,0
30″	493,0	71,0	71,0
40″	488,0	66,0	66,0
50″	485,0	63,0	63,0
56′	482,5	60,5	60,5
57′	473,0	51,0	51,0
58′	469,0	47,0	47,0
59′	466,0	44,0	44,0
5 Uhr	463,5	41,5	41,5

Auf Grund von so ausgeführten Messungen wurden alle in dieser Arbeit angegebenen Aufladungskurven gezeichnet und darunter die Kurven der Figuren 2, 3, 4, 5, welche die vergleichenden Versuche in Sulfat und Nitrat, Chlorat, Jodat und Bromat darstellen. Die Zeit ist bei allen Kurven in Minuten, das Potential in Millivolt, bezogen auf die Kalomelelektrode, angegeben. Das Betrachten dieser Kurven klärt uns auf über die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf die Solarisation: in Sulfat und Nitrat sind die Kurven identisch. Im Chlorat wird die Aufladung nicht viel größer, die Aufladungskurve verläuft ganz flach. Klarer tritt zutage der Unterschied in der Aufladung in Sulfat und Chlorat, wenn man die ausführlichen Angaben des Galvanometers betrachtet:

Zeit	Potential in Millivolt			
	Sulfat	Chlorat	Sulfat	Chlorat
0	−49,0	−31,0	−51,0	−30,0
10″	−4,0	+18,0	−15,0	+10,0
20″	−4,0	+22,0	−15,5	+11,5
30″	−6,0	+24,0	−15,5	+12,0

Im Sulfat ist das Maximum der Aufladung schon in 10″ erreicht, wonach das Potential sinkt, im Chlorat steigt das Potential noch während der ganzen ersten Minute an.

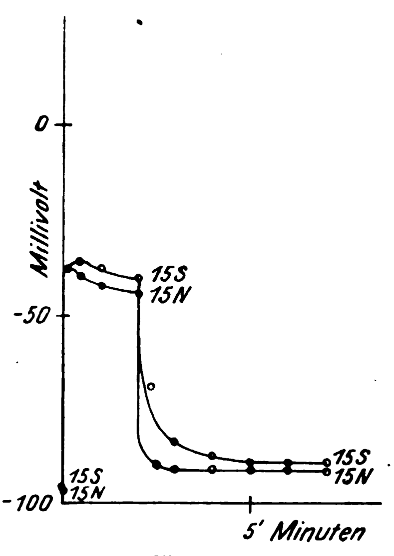


Fig. 2.
N — $^{1}/_{10}$ n.-$NaNO_3$
S — $^{1}/_{10}$ n.-Na_2SO_4

Im Jodat und Bromat steigt das Potential viel höher als in Sulfat und es läßt sich der obere Teil der Aufladungskurve beobachten, welcher durch die Solarisation in Sulfat und Chlorat verdeckt war.

Wenn wir als relativen Maßstab der Desolarisationsfähigkeit das Verhältnis zwischen der erreichten Aufladung in Sulfat und demjenigen im betreffenden Oxydationsmittel aufstellen (vom natürlichen Potential in Sulfat aus gerechnet), so erhalten wir auf Grund der ausgeführten Messungen (Figg. 2, 3, 4, 5) folgende Zahlen:

Nitrat	Chlorat	Jodat	Bromat
1.0	1.2 bis 1.5	2.3	2.6

Diese Ziffern zeigen selbstverständlich nicht die Größe der Desolarisationsfähigkeit an, welche durch die Zahl der vernichteten negativen Ladungen zu definieren wäre. Die Zahl für Chlorat ist recht unsicher.

Die Zahlen geben wohl nur die Reihenfolge der Desolarisationsfähigkeit richtig an. Auch muß betont werden, daß die Zahl der neutralisierten negativen Ladungen vom Potential der Elektrode abhängen muß.

Es sei gleich an dieser Stelle das erhaltene Resultat verglichen mit Messungen über die Wirkung verschiedener Depolarisatoren, wie sie von Weigert[14]) ausgeführt wurden. Wenn wir eine Elektrode vermittelst galvanischen Stromes polarisieren, so wird durch die an der Elektrode erzeugten Produkte eine elektromotorische Gegenkraft der Polarisation erzeugt. Falls die angewandte Klemmspannung die EMK der Polari-

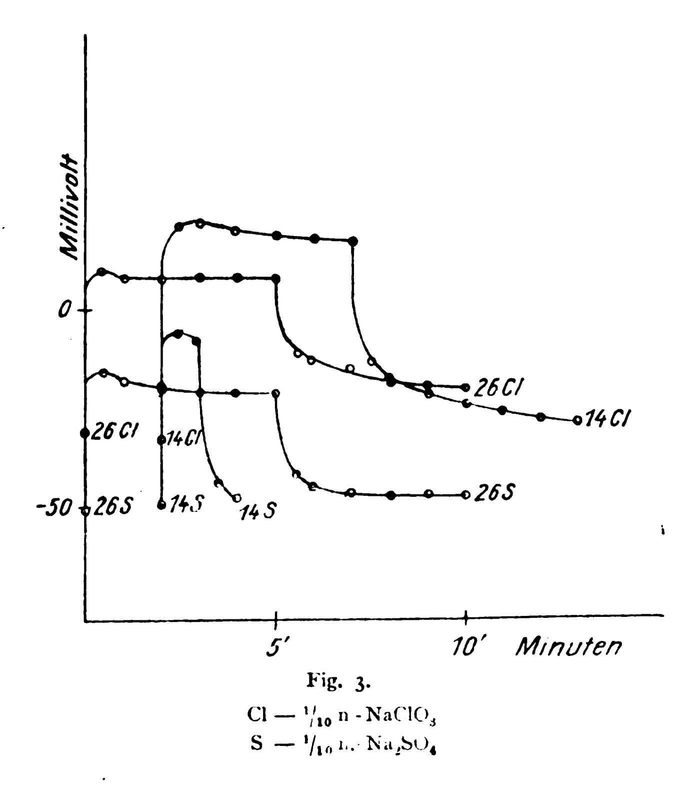


Fig. 3.

Cl — $^1/_{10}$ n - $NaClO_3$

S — $^1/_{10}$ n - Na_2SO_4

sation nicht übersteigt, so würde sich bald ein stromloser Zustand einstellen. Ein Teil des Polarisationsproduktes diffundiert nun in das Medium und verläßt andauernd die Elektrode, so daß der Strom tatsächlich nicht auf Null sinkt, wie auch Helmholtz gezeigt hat. Wenn wir z. B. Wasserstoff an der Elektrode entwickelt hätten, so würde solch ein Reststrom erhalten bleiben, weil Wasserstoff von der Elektrode wegdiffundieren würde; der Reststrom müßte für die Nachschaffung des wegdiffundierenden Wasserstoffs sorgen. Durch diesen Diffusionsprozeß ist zu erklären, daß bei Veränderung der Spannung an einer polarisationsfähigen Elektrode sich ein Gebiet findet, bei welchem der Strom von der Spannung unabhängig ist; diesen Strom nennt Brunner[15]) den Grenzstrom.

Wenn wir durch Zugabe eines kathodischen Depolarisators dafür Sorge tragen würden, daß der Wasserstoff möglichst schnell wegoxydiert wird, so würde der Grenzstrom wachsen. In der Messung des Grenzstromes ist eine Methode gegeben zur Messung der Depolarisationsfähigkeit verschiedener Stoffe.

Vermittelst dieser Methode fand Weigert, daß die Salpetersäure so

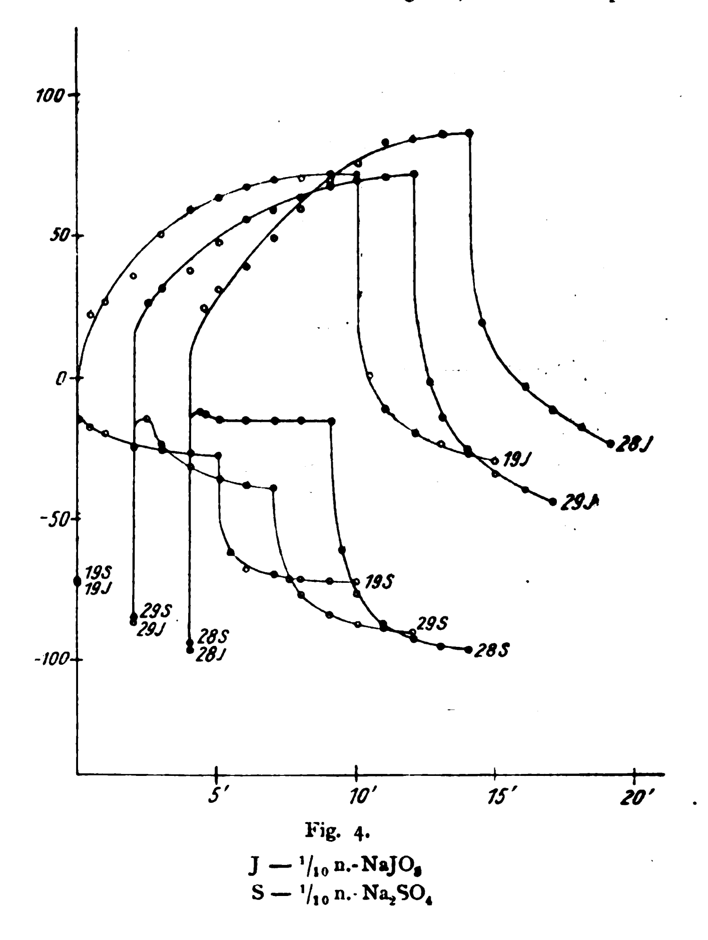


Fig. 4.
J — $^1/_{10}$ n.-$NaJO_3$
S — $^1/_{10}$ n.-Na_2SO_4

langsam wirkt, daß keine Andeutung auf einen Depolarisationspunkt gegeben ist (l. c. S. 532), daß die Chlorsäure ebenfalls ein sehr langsames Oxydationsmittel ist (S. 532), eine Depolarisation ist wohl angedeutet, aber die Ströme sehr schwankend und die Resultate unsicher. Die Versuche von Weigert sind mit rotierender Elektrode ausgeführt, der Reststrom war von der Rührgeschwindigkeit abhängig. Für Jodsäure erhielt Weigert bei den Rührgeschwindigkeiten 390 und 650 die Restströme 9. bzw. 13 M.-A., für Bromsäure bei denselben Geschwindigkeiten 21 bzw. 30. Wenn wir diese Resultate Weigerts mit den Versuchen dieses Paragraphen

vergleichen, so werden wir die vollständige Parallelität der Depolarisations- und Desolarisationsfähigkeit von Nitrat, Chlorat, Jodat und Bromat als experimentelles Ergebnis ansehen müssen.

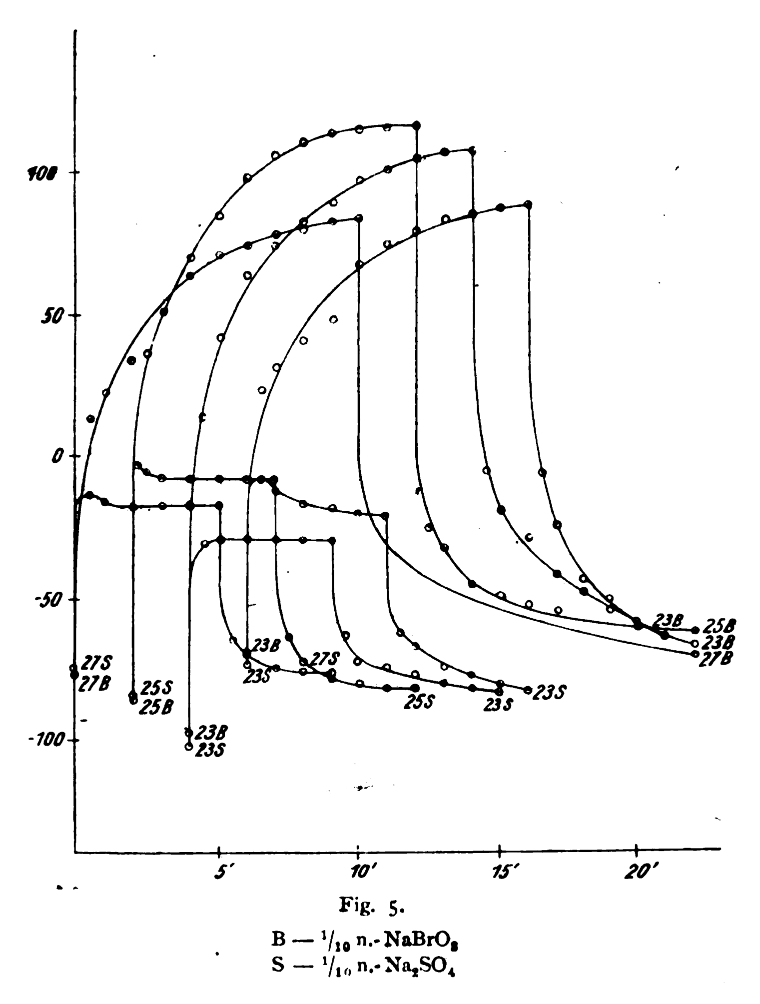


Fig. 5.

B — $^{1}/_{10}$ n.-$NaBrO_3$
S — $^{1}/_{10}$ n.-Na_2SO_4

§ 3. Die lichtelektrische Charakteristik[16]) gibt uns die Zahl der pro Zeiteinheit abgespaltenen Elektronen, oder abgesehen von jeder Theorie, die Geschwindigkeit der Aufladung, welche proportional ist dem gemessenen Photostrom, und zwar für verschiedene Potentiale der Elektrode. Die Solarisation, welche jedenfalls eine Aufladung von entgegengesetztem Vorzeichen darstellt, müßte in einem gewissen Bereich auch auf die Charakteristik einen Einfluß ausüben. Die Aufladungskurven des § 2 zeigen uns wohl, daß diese Wirkung jedenfalls oberhalb —20 Millivolt in bezug auf die Kalomelelektrode vorhanden sein müßte. Ob die Solarisation unter-

halb dieser Grenze zur Wirkung auf die Charakteristik gelangt, ist aus den Aufladungskurven nicht zu entnehmen. Solche Charakteristiken snd nun nach der Methode *a* ausgemessen worden und in den Figg. 6, 7 und 8 wiedergegeben. Oberhalb von etwa --10 Millivolt in bezug auf die Kalomelelektrode konnte nicht gemessen werden, da im Sulfat die Polarisierungsströme zu groß im Verhältnis zum Photostrom werden, und es findet das-

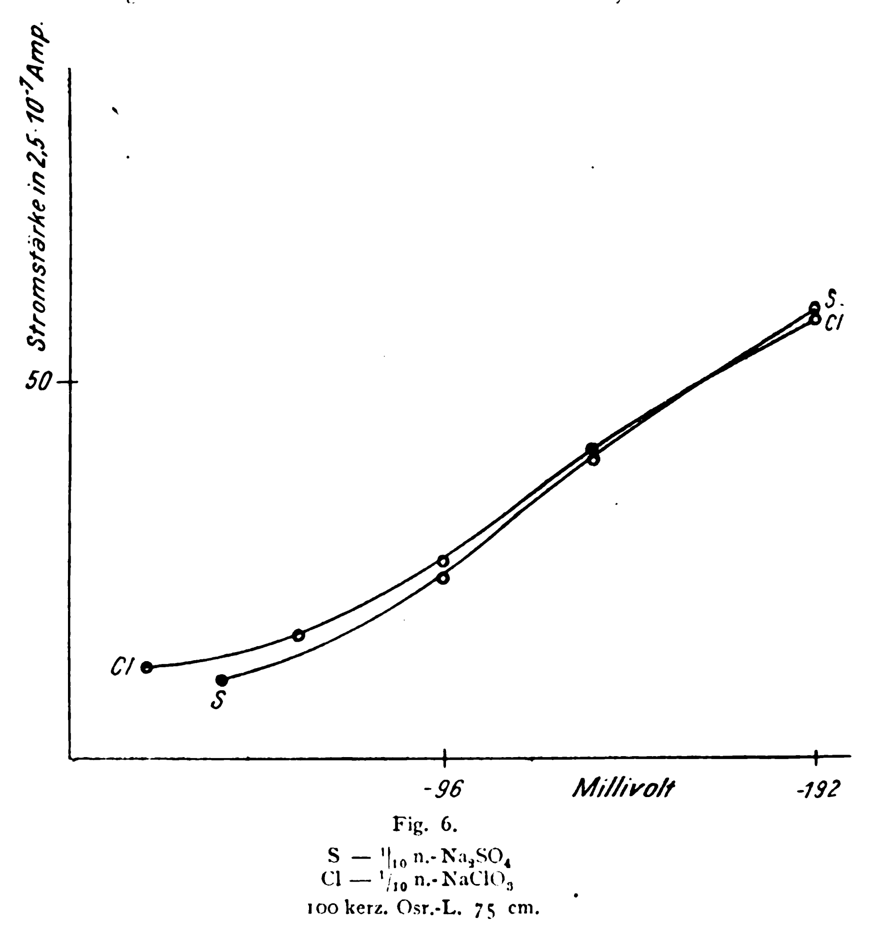


Fig. 6.

S — $^1/_{10}$ n.-Na_2SO_4
Cl — $^1/_{10}$ n.-$NaClO_3$
100 kerz. Osr.-L. 75 cm.

selbe statt im Bromat. Jodat und Chlorat unterhalb --190. Wie aus den Figg. 6 und 7 zu ersehen ist, fallen die Charakteristiken für Jodat, Chlorat und Sulfat zusammen in diesem Gebiet (jedes Paar von Messungen ist mit einer frischen Elektrode ausgeführt). Im Bromat aber verläuft die Charakteristik bedeutend tiefer als im Sulfat. Dieses unerwartete Resultat wurde immer aufs unzweideutigste erhalten. Es wurde auch dieselbe Elektrode oft hintereinander aus dem Sulfat ins Bromat und umgekehrt übertragen und der Photostrom für ein bestimmtes Potential gemessen. Die Fähigkeit, den größeren Strom im Sulfat und den kleineren im Bromat

zu geben erlangte die Elektrode in einer unmeßbar kurzen Zeit. Es sieht so aus, als wenn die Elektrode im Bromat eine kleinere spezifische Lichtempfindlichkeit momentan annehme. Aus den Kurven 6 und 7 ist zu entnehmen, daß das Chlorat und Jodat unterhalb —200 Millivolt die Lichtempfindlichkeit der Elektrode wahrscheinlich ebenfalls herabdrücken, aber in viel geringerem Maße als Bromat.

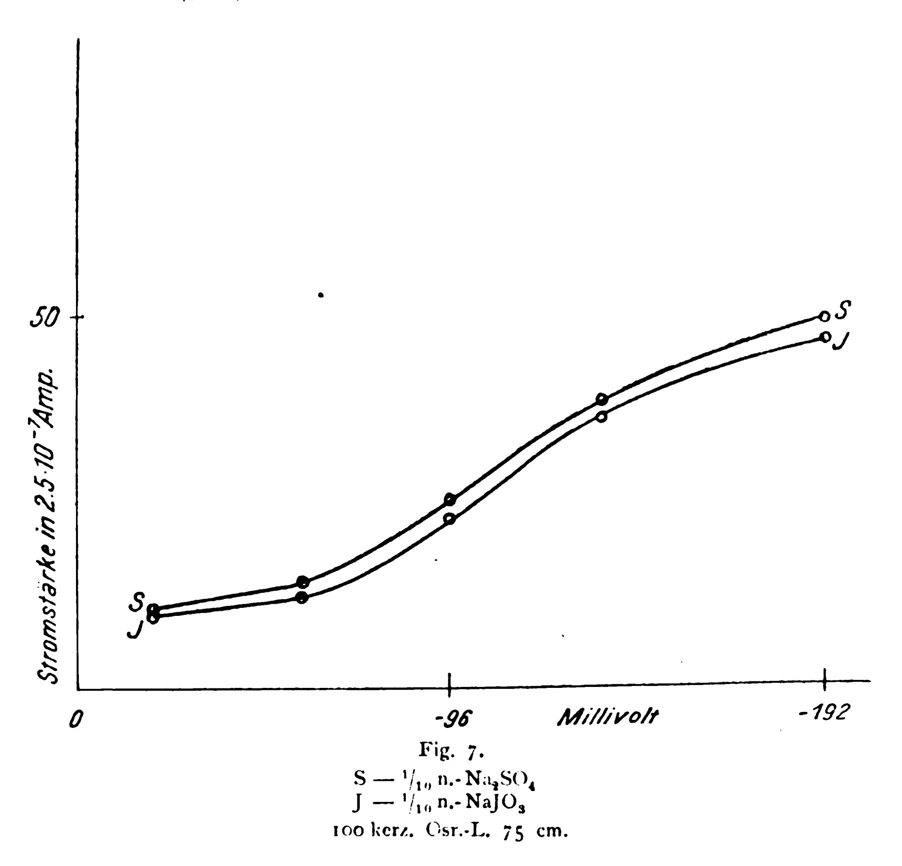


Fig. 7.
S — $^1/_{10}$ n.-Na_2SO_4
J — $^1/_{10}$ n.-$NaJO_3$
100 kerz. Osr.-L. 75 cm.

Für Bromat:

Tabelle 3.

Zeit	Aufladung in Millivolt	
	im Sulfat n.-P. −76	im Bromat n.-P. −98
0	0	0
10″	12,0	7,0
20″	15,0	8,0
30″	15,0	8,5
40″	15,0	9,0
50″	15,5	9,5
1′	15,5	10,0

§ 4. Nun müßte bei geeigneter Lichtstärke die verminderte Lichtempfindlichkeit der Elektrode im Bromat bei der Aufnahme der Aufladungskurven ebenfalls zur Geltung kommen. Deshalb wurden die Ver-

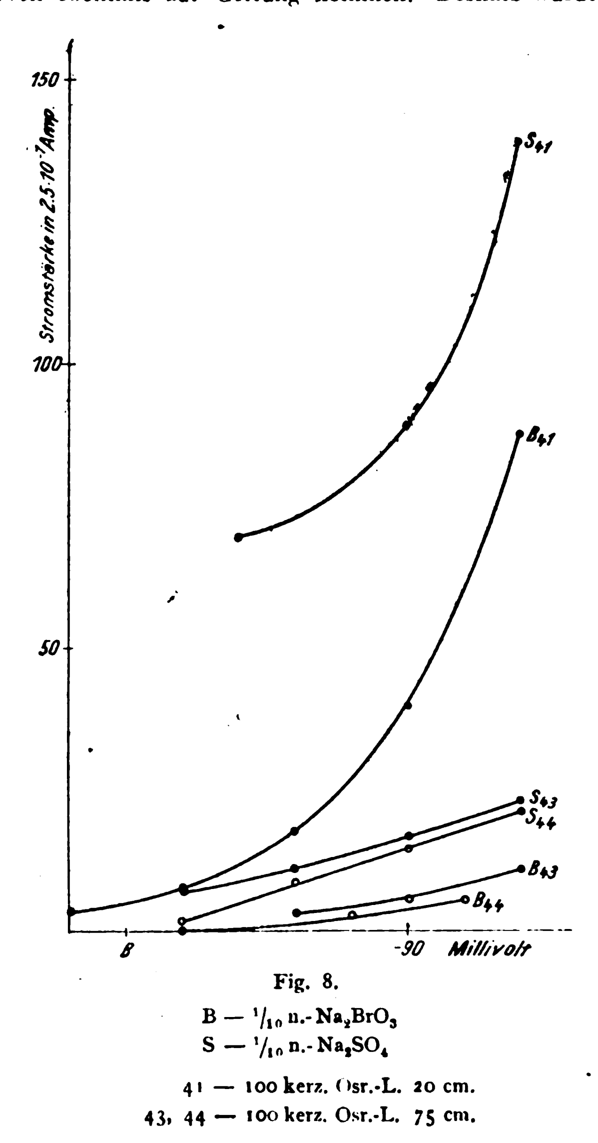


Fig. 8.

B — $^1/_{10}$ n.-Na_2BrO_3
S — $^1/_{10}$ n.-Na_2SO_4

41 — 100 kerz. Osr.-L. 20 cm.
43, 44 — 100 kerz. Osr.-L. 75 cm.

suche des § 3 wiederholt bei kleinerer Lichtstärke. Die erhaltenen Resultate sind ganz eindeutig.

Man beachte die Verschiedenheit der natürlichen Potentiale, welche die zur Beobachtung kommende Differenz vermindert.

Für Chlorat:

Tabelle 4.

Zeit	Aufladung in Millivolt	
	im Sulfat n.-P. − 61	im Chlorat n.-P. − 48
0	0	0
10″	16,0	20,0
20″	18,0	23,5
30″	18,5	25,0
40″	18,5	25,5
50″	19,0	26,0
1′	19,5	26,5

Für Jodat:

Tabelle 5.

Zeit	Aufladung in Millivolt	
	im Sulfat n.-P. − 63	im Jodat n.-P. − 28
0	0	0
10″	19,0	34,0
20″	24,0	37,0
30″	26,0	37,0
40″	27,5	37,5
50″	28,0	38,0
1′	28,0	38,5

Zur Beleuchtung diente bei diesen drei Versuchen eine 100kerzige Osramlampe in der Entfernung von 75 cm.

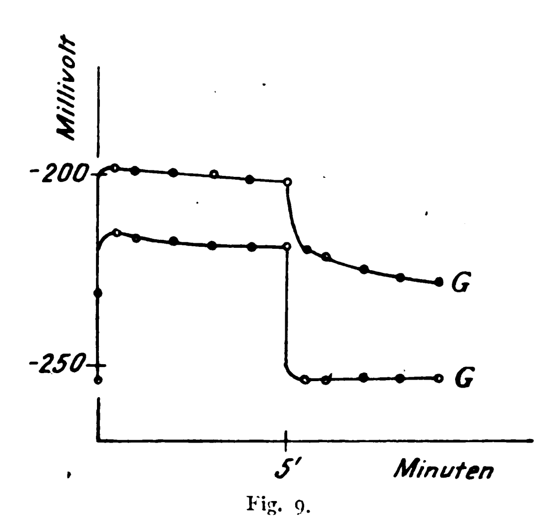


Fig. 9.

100 kerz. Osr.-L. 20 cm.

§ 5. Um sich darüber zu orientieren, welche Konzentrationen der wirksamen Stoffe in Betracht kommen für Messungen wie sie in den §§ 2, 3 und 4 geschildert wurden, sind Aufladungskurven in Jodatlösungen bei den Konzentrationen $^1/_{500}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{10}$ N für dieselbe Elektrode aufgenommen. Die im Lichte innerhalb 10 Minuten erreichten Potentiale bei Anwendung einer 100kerzigen Osramlampe, welche 20 cm von der Elektrode entfernt war, betrugen +80, +87, +92 Millivolt, wobei die Aufladungskurven einander ähnlich verliefen. Eine eingehende Untersuchung über den Einfluß der Konzentration wurde nicht durchgeführt, ich stellte nur fest, daß es in dem genannten Intervall auf die Konzentration wenig ankommt.

§ 6. Das Experimentieren mit reduzierenden Lösungen wurde dadurch erschwert, daß dieselben in den meisten Fällen die lichtempfindliche Oxydschicht zerstören. Soweit es ging, wurden erprobt:

1. Eisenvitriol. Fig. 10, Kurve *F*. Die Aufladung ist derjenigen in Natriumsulfat ähnlich.

2. Glyzinentwickler. Die Fig. 9 zeigt uns zwei *G*-Kurven, welche die Aufladung einer Kupferoxydelektrode darstellt in einer Lösung von $^1/_2$% Glyzin Hauff in $^1/_{10}$ n.-Na_2SO_3. Die Kurven deuten auf eine schein-

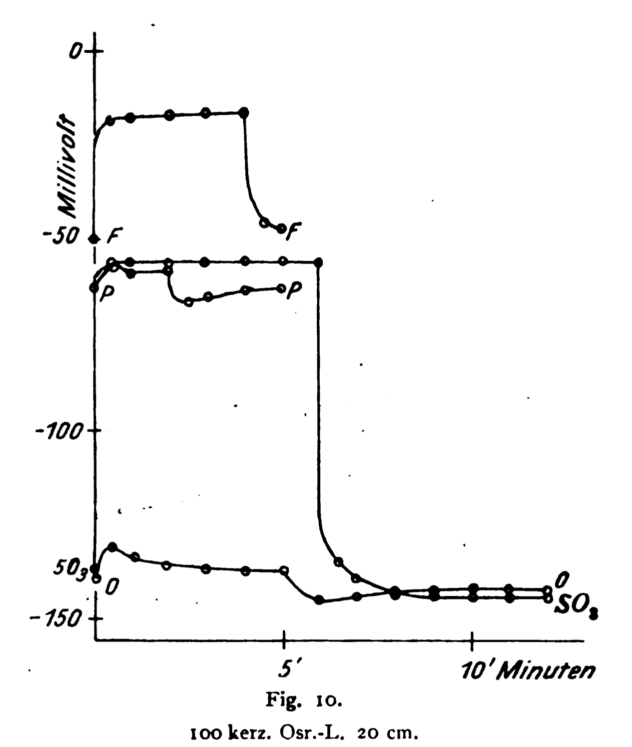


Fig. 10.
100 kerz. Osr.-L. 20 cm.

bare Solarisation von der Ordnung derjenigen in Sulfat. Die wirkliche Solarisation ist wahrscheinlich bedeutend größer, man vergleiche dazu die Kurven der Fig. 13, welche die Aufladung für in Sulfat tauchende Elektroden darstellt, die vermittelst eines galvanischen Stromes bis zu Potentialen --200 bzw. --300 polarisiert wurden (siehe darüber weiter unten § 6).

Die Lösung wirkt reduzierend auf die Oxydschicht, und diese verliert ihre Lichtempfindlichkeit innerhalb einiger Stunden, besonders schnell beim Belichten. Ein, wenn auch nicht sehr zuverlässiges Experimentieren ist doch möglich, so ist die Kurve G_{255} aufgenommen sofort nach dem Eintauchen der Elektrode in die Lösung, die Kurve G_{231} nach einem halbstündigen Verbleiben in der Lösung. Es sei beiläufig bemerkt, daß die hier angewandte Lösung ein photographischer Entwickler ist.

3. Sulfit. $^1/_{10}$ n-Na_2SO_3. Die Kurve SO_3 der Fig. 10. Diese Kurve ist den Kurven für Sulfat ähnlich. Aus dem Vergleich mit Fig. 9 folgt, daß die Vergrößerung der Solarisation tatsächlich dem Glyzin zuzuschreiben ist.

4. Paraamidophenol. $^1/_{10}$n.-NaCl, $^1/_{10}$n. Salzsaures Paraamidophenol. Kurve *P* der Fig. 10. Der nicht alkalische Entwickler zerstört nur wenig die lichtempfindliche Schicht, oxydiert sich aber schnell selbst unter Rot-

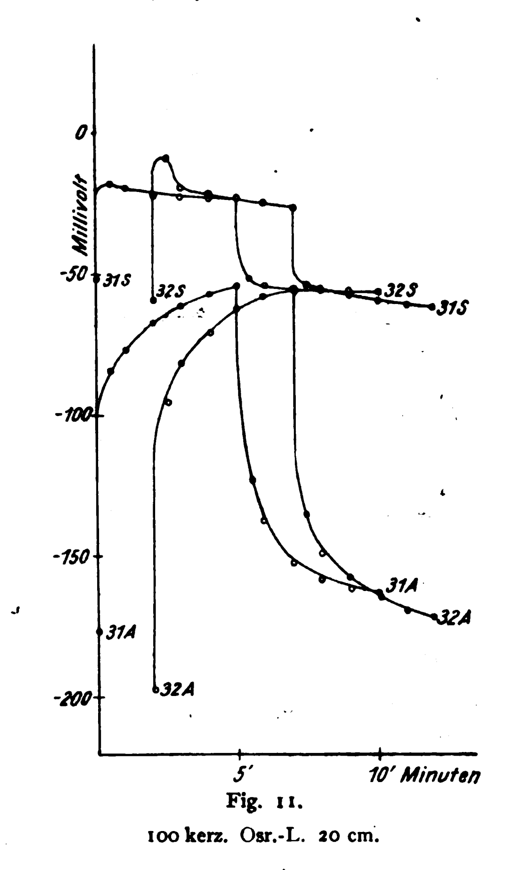


Fig. 11.

100 kerz. Osr.-L. 20 cm.

färbung. Das Potential steigt nicht hoch, zum Teil wohl auch wegen der großen Lichtabsorption der rot gefärbten Lösung. Es ist doch Solarisation zu bemerken.

5. Eisenoxalat. $^1/_2$% Eisenoxalat in $^1/_{10}$n.-NaCl. Kurve *O*. der Fig. 10. Das natürliche Potential liegt sehr tief, der Potentialhub ist gering. Die Gestalt der Kurve zeigt eine bedeutende Solarisation an. Diese Lösung zerstört ebenfalls die lichtempfindliche Schicht und zwar sehr energisch. Die Anwendung von noch energischeren Reduktionsmitteln wie den Hydrazin- oder Hydroxylaminlösungen ist unmöglich, weil die Oxydschicht an der Elektrode sofort zu metallischem Kupfer wird.

6. Arsenit. $^1/_{100}$n.-Na_2HAsO_3, $^1/_{10}$n.-Na_2SO_4. Fig. 11. Die Oxydschicht wird überhaupt nicht angegriffen. Die Gestalt der Aufladungskurven scheint normal zu sein (vgl. Fig. 13, Aufladungskurven in Sulfat bei verschiedenen Anfangspotentialen). Für diese Lösung ist es auch möglich gewesen, die vollständige Charakteristik aufzunehmen (Methode a). Sie ist vollständig den von Goldmann und Brodsky gemessenen

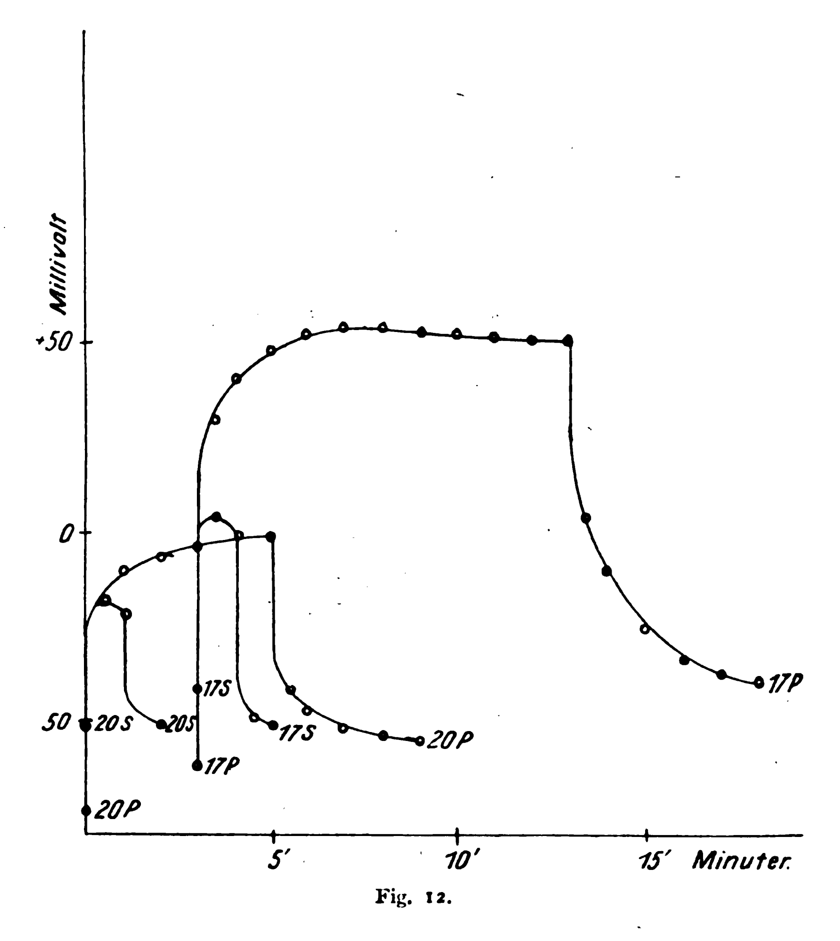


Fig. 12.

ähnlich und zeigt bei denselben Potentialwerten einen Sättigungsstrom von derselben Größe. Die Polarisierung ist bis zu sehr tiefen Potentialen möglich und die zur Polarisierung nötigen Ströme sind viel geringer als dieselben in Sulfat, so daß das Ausmessen der Charakteristik besonders bequem ist.

7. Phosphit. 0,01 n.-Na_2HPO_3, 0,1 Na_2SO_4. Fig. 12. Das Phosphit wirkt, wie aus den Kurven zu ersehen ist, nicht wie ein Reduktions-, sondern wie ein Oxydationsmittel. Das natürliche Potential der Elektrode stellt sich in dieser Lösung in demselben Gebiete ein, wie im Sulfat, so daß ver-

gleichende Beobachtungen möglich sind. Die Desolarisationsfähigkeit dieser Lösung ist kleiner als diejenige der Jodatlösung. aber größer als diejenige der Chloratlösung. Dieses etwas unerwartete Verhalten des Phosphitions klärte sich auf, als eine Polarisierung der Elektrode vermittelst eines galvanischen Stromes versucht wurde. Für eine negative Verschiebung des Potentials der Elektrode, welche sich in der Phosphitlösung befand, brauchte man nun, wie das Experiment zeigte, viel größere Ströme, als wenn die Elektrode in Sulfat tauchte. Es zeigt sich also, daß, wenn das Phosphit ein Depolarisator für den elektrischen Strom ist, so jedenfalls ein kathodischer und kein anodischer. Um sich zu vergewissern, daß die angegebene Wirkung wirklich dem Phosphit und nicht einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, wurde das Präparat umkristallisiert und auch Natriumphosphit von Merck benutzt, die Wirkung fiel dabei nicht aus.

§ 6. Das Anfangspotential ist einer der Parameter, welche für die Gestalt der Aufladungskurve bestimmend sind. Dieses gilt zunächst als experimentelle Tatsache, welche in den Arbeiten sämtlicher Beobachter des Becquereleffekts zum Vorschein kommt, wenn sie auch nicht immer beachtet wurde; von Luggin wurde dieselbe vollständig gewürdigt. Eine Orientierung über die Bedeutung des Anfangspotentials für die Aufladung war mir bereits notwendig, um das experimentelle Material der vorigen Paragraphen richtig zu beurteilen. Für diesen Zweck wurden Aufladungskurven für Elektroden aufgenommen, welche vermittelst Polarisierung durch einen galvanischen Strom auf ein beliebig hohes oder tiefes Potential gebracht wurden.

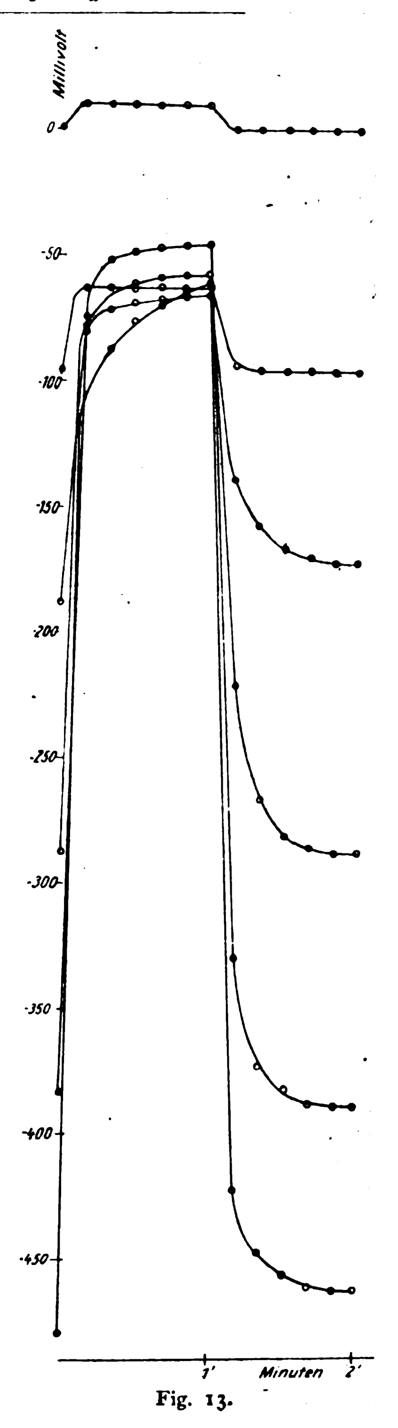


Fig. 13.

Die Arbeitsmethode ist im § 1 unter c) beschrieben. Solche Messungen wurden für Elektroden in Sulfat, Chlorat und Bromat ausgeführt. Die Lichtstärke entsprach einer 100kerzigen Osramlampe in 20 cm Entfernung. Die erhaltenen Kurven sind in den Figg. 13, 14, 15 wiedergegeben. Bei der Verwertung derselben muß man im Auge behalten, daß die Zusammensetzung des Elektrolyts an der Elektrode bei diesen Versuchen nicht als eine wohldefinierte betrachtet werden kann. Wenn wir diese Kurven mit den Kurven für Sulfat in denFigg. 2—5 vergleichen, so werden wir sehen, daß die Versuchsbedingungen, für

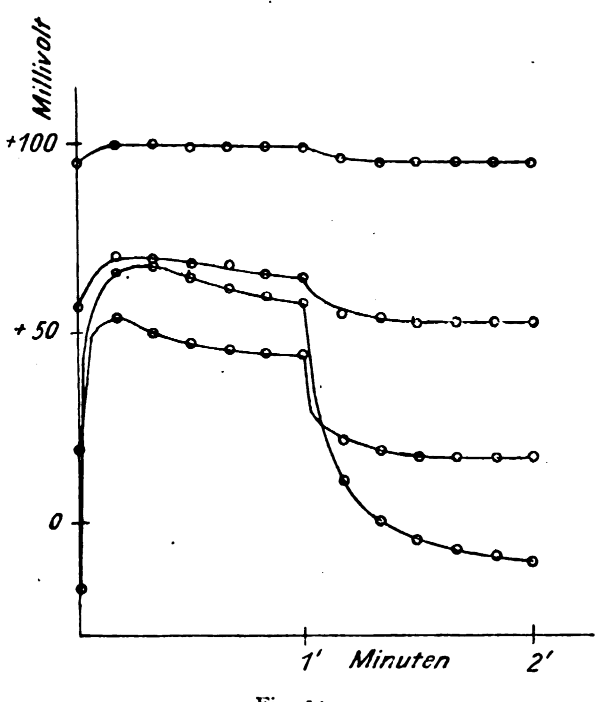


Fig. 14.

Sulfat wenigstens, doch nahezu normal sind. Die Belichtungszeiten wurden kurz gehalten (eine Minute), weil während der Aufnahme der Aufladungskurve an der Einstellung für den zur Polarisierung notwendigen Strom nichts geändert werden durfte und Stromschwankungen oder Polarisationspotentialverschiebungen, durch Diffusion der Polarisationsprodukte oder eine andere Ursache hervorgerufen, die ganzen Messungen illusorisch machen könnten.

Für die Elektrode in Bromat ist eine Polarisierung bis 2—3 Volt über dem Kalomelpotential möglich; bei diesen hohen Potentialen erhält man keine Umkehrung des Effekts, wonach gesucht wurde; ein geringer positiver Effekt (2—3 Millivolt) bleibt nicht aus.

Von Wichtigkeit ist noch die Tatsache, daß, wenn man die Elektrode polarisiert, der Effekt aufhört, unabhängig vom Medium, bei nahezu demselben Potential, bis zu welchem sich eine unpolarisierte Elektrode in Jodat und Bromat aufladet. Darin können wir einen Beweis dafür erblicken, daß in den zwei letztgenannten Medien die Solarisation tatsächlich nahezu aufgehoben ist.

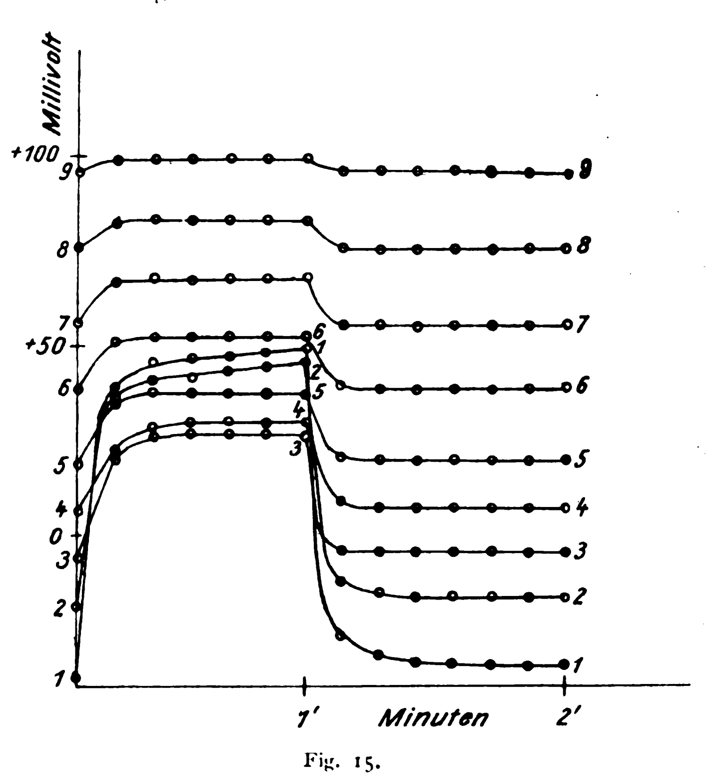


Fig. 15.

Theoretischer Teil.

Wenn wir von einer Theorie des Becquereleffekts sprechen wollen, so haben wir stets im Auge zu behalten, daß von einer einigermaßen abgeschlossenen Theorie keine Rede sein kann, bei der nur noch Einzelheiten zu erledigen wären. Vielmehr handelt es sich um die Aufstellung der Grundpfeiler einer Theorie; eine weitgehende Umgestaltung des schon auf Grund bisheriger Erfahrung Aufgestellten wird wohl als Folge weiterer Untersuchungen nicht ausbleiben. Eine jede Theorie des Becquereleffekts ist daher bloß als eine Arbeitshypothese zu betrachten. Dasselbe gilt übrigens von der ganzen Photochemie, die sich unzweifelhaft in einem Werdezustande befindet. Von einer Arbeitshypothese wird man vor allem verlangen, daß sie möglichst klar und kurz Rechenschaft gibt über

die schon gewonnenen experimentellen Tatsachen. und dann auch durch klare Problemstellung weitere Ausblicke der experimentellen Forschung eröffnet.

Die von Goldmann aufgestellte elektronische Theorie des Becquereleffekts ist ohne Zweifel imstande, dessen Grundzüge, wie sie schon von Luggin und Goldmann erkannt wurden und von Goldmann und Brodsky an Kupferoxydelektroden neuerdings geprüft wurden, folgerichtig wiederzugeben.

Zur Anwendung auf meine Versuche sah ich mich genötigt, vom Goldmannschen Schema ausgehend, dasselbe weiter auszugestalten. Ja, es hat sich als notwendig herausgestellt, Betrachtungen hinzuzuziehen über chemische Umwandlungen an der Elektrode, hervorgerufen durch den primären lichtelektrischen Effekt. Die so modifizierte Theorie nähert sich beträchtlich der alten Lugginschen Theorie; prinzipiell verschieden von ihr ist die meinige insofern, als ich, wie auch Goldmann, vollständig absehe von Betrachtungen über Veränderungen des thermodynamisch-chemischen Potentials durch das Licht.

Die Aufladungstheorie des Becquereleffekts stützt sich im Grunde genommen auf zwei Tatsachen: 1. Es ist der elektrische Strom und nicht die erreichte Potentialdifferenz, welche bei gleicher Lichtintensität sich als konstant erweist bei Veränderung des Stromkreiswiderstandes. 2. Dieser Photostrom ist der Intensität des Lichtes proportional und hängt ab von dem Potential der Elektrode, wobei sich bei einem gewissen Potential ein Sättigungsstrom einstellt. Diese beiden Tatsachen rechtfertigen vollständig den Versuch, eine Elektronentheorie des Becquereleffekts aufzustellen. Ich bin auch der Ansicht, daß es die einzige bereits aufgestellte Theorie ist, welche diesen Grundtatsachen eine unerzwungene Erklärung gibt. Ob nun dieser Effekt wirklich ein Hallwachseffekt oder bloß ein analoger Effekt ist, möge vorläufig dahingestellt und der weiteren Forschung überlassen werden. Auch unterscheidet man heute beim Hallwachseffekt den normalen und selektiven Photoeffekt[17]) und schreibt jeden dieser Effekte der Auslösung von Elektronen verschiedener Gattungen zu. Eine detaillierte Erforschung des Becquereleffekts im spektral zerlegten Lichte zur Bestimmung der Ausnützung der einfallenden und absorbierten Energie wäre dringend notwendig.

Das neuerdings von Goldmann angegebene Schema präzisiert den Mechanismus des Becquereleffekts und erlaubt uns, den weiteren experimentellen Ergebnissen nachzugehen. Die Fig. 16 ist Goldmanns Abhandlung[18]) entnommen. *I* sei die lichtempfindliche Elektrode, *III* eine unpolarisierte Bezugselektrode. Das auffallende Licht bewirkt eine Abtrennung der Elektronen von den lichtempfindlichen Molekülen, welche die Schicht *II* bilden. Die Richtung, in welcher die Elektronen abfliegen, wird durch das an der Elektrode herrschende Feld bestimmt. Die positiven Ladungen verbleiben auf der Elektrode und veranlassen deren Aufladung. Die negativen Elektronen bilden zunächst eine Schicht negativer Molionen, diese können positive Ionen aus der Lösung neutralisieren, welche wieder negative freimachen können. Wenn wir die Elektroden *I* und *III* metallisch miteinander verbinden, so entsteht im Lichte



ein Photostrom, so daß schließlich die von *I* in der Richtung des Pfeils abfließenden positiven Ladungen, die auf *III* frei werdenden ersetzen. Der Photostrom ist, wenn der ideale Fall ohne Störungen eintritt, ein Maß für die vom Lichte ausgelösten Elektronen. Der Photostrom ist es, der die Elektrode aufladet, er hängt von deren Potential ab. Bei einem gewissen Potential ist der primäre Photostrom gleich Null; das geschieht offenbar bei demjenigen Potential, bei welchem die vom Felde auf die Elektronen ausgeübte Kraft die Elektronen hindert, die an der Elektrode befindliche Doppelschicht zu durchqueren. Dieses Potential ist offenbar identisch mit dem höchsten Potential, welches eine Elektrode bei Vermeidung aller Verluste im Lichte erreichen kann. Goldmann nennt es das lichtelektrische Potential, Luggin das Gleichgewichtspotential; es soll von der Lichtstärke nicht abhängig sein, wohl aber von der Schwingungszahl. Es ist klar, daß nicht nur der Photostrom, sondern auch die

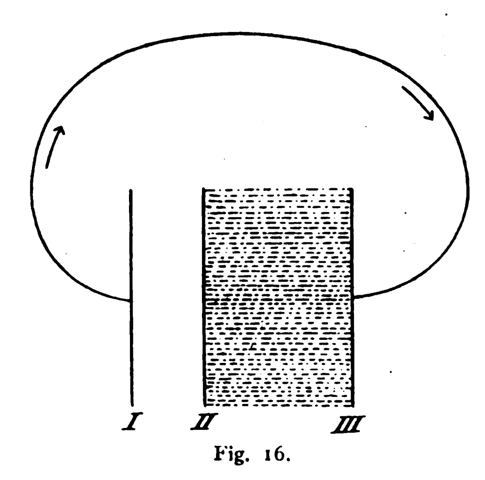


Fig. 16.

Geschwindigkeit der Aufladung vom Potential der Elektrode abhängt. Diese Abhängigkeit der Aufladungsgeschwindigkeit wird durch die Versuche des § 7 dieser Abhandlung demonstriert.

Wenn auch die Aufladung in verschiedenen Medien verschieden verläuft, so wird sie Null in allen Medien bei demselben Potential. Bei den Versuchen des § 7 liegt dieses Potential bei etwa 100 Millivolt über der Kalomelelektrode, und zwar unabhängig davon, ob wir Sulfat, Jodat, Chlorat oder Bromat als Elektrolyt anwenden.

Bei jeder Untersuchung eines neuen Stoffes auf den Becquereleffekt müßte man stets eine Aufladung im Lichte bei verschiedenen Anfangspotentialen versuchen, denn das natürliche Potential könnte gerade in einem ungünstigen Gebiet liegen und eine an und für sich empfindliche Kombination würde sich als unempfindlich erweisen.

Die Solarisation ist vorerst, rein experimentell, als eine Aufladung entgegengesetzten Vorzeichens anzusehen, also im Falle unserer Kupferoxydelektrode eine Negativierung. Für die theoretische Betrachtung ist

zuerst von Wichtigkeit, daß die Aufladungskurve ein Maximum im Lichte erreicht; wäre die Solarisation eine Aufladung durch Elektronen, welche nach der Abspaltung zur Elektrode zurückkehren, so würde das nur eine Verminderung der positiven Aufladung, nie aber eine Negativierung zur Folge haben können. Die Aufladung folgt nach Luggin der Formel

$$\frac{dV}{dt} = k(V_{\max.} - V). \tag{1}$$

Diese Formel gilt nur für eine einfache Aufladung. Tritt eine Aufladung durch Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens hinzu, so würde sich die Geschwindigkeit des Potentialzuwachses schreiben können:

$$\frac{dV}{dt} = k_1(V_{\max.} - V) + k_2(V_{\min.} - V), \tag{2}$$

wo das zweite Glied negativ ist; es ist leicht zu ersehen, daß das Vorzeichen von (2) sich nicht bei wachsendem V umkehren kann.

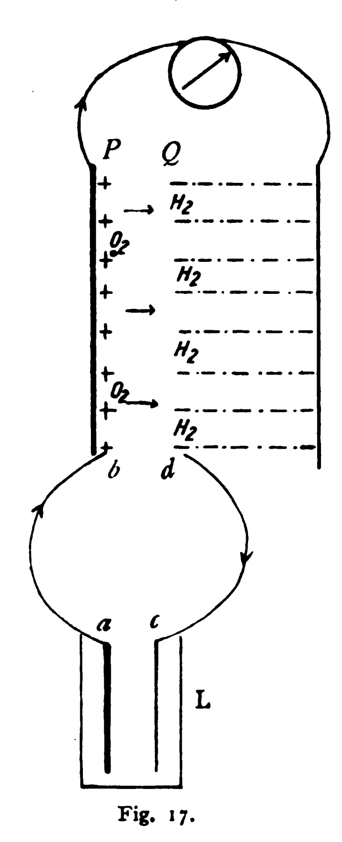


Fig. 17.

Wenn wir also für die normale positive Aufladung die Formel (1) gelten lassen, so sehen wir uns gezwungen, die Solarisation als eine andere Art Aufladung anzusehen; die Geschwindigkeit dieser Aufladung muß einem anderen Gesetz folgen. Wir nehmen nun an, daß diese Negativierung nicht durch zurückkehrende Elektronen stattfindet, sondern durch negative Ionen, oder ungeladene elektromotorisch wirksame Reduktionsstoffe, welche zur Elektrode diffundieren. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungsweise erblicken wir darin, daß nach der Erfahrung des § 2 es Oxydationsstoffe oder kathodische Depolarisatoren sind, welche die Solarisation aufheben, und zwar läuft die Wirkung verschiedener Stoffe als Desolarisatoren parallel der Wirkung als Depolarisator, wie sie von Weigert durch die Reststrommethode gemessen wurde.

Das Potential im Licht wird sich wohl bestimmen als ein stationärer Zustand, bei welchem die Verluste gerade durch die vom primären Photostrom erzeugten Ladungen kompensiert werden. Wenn wir die Elektrode verdunkeln, so verliert sie ihre Ladungen und das Potential sinkt. Die Geschwindigkeit des Abklingens ist aber ohne Zweifel in den meisten Fällen nicht so groß, daß man die ganze Ladung der Elektrode als eine elektrostatische ansehen könnte. Der Verlauf des Abklingens ist so lang-

sam, daß wir gezwungen sind, eine verhältnismäßig dauerhafte Positivierung der Elektrode durch elektromotorisch wirksame Oxydationsstoffe anzunehmen. Die Fig. 17 erläutert unsere Anschauungsweise: Den Photostrom denken wir uns durch das durch *L* bezeichnete Element geliefert. Im Licht entstehen durch den primären Photoeffekt Schichten von positiven und negativen Ladungen, wobei die positive Schicht auf der Elektrode liegt, die negative im Elektrolyten. Diese Schichten *P* und *Q* befinden sich an der Stelle von fingierten Elektroden, welche als Ansatzstellen für den vom Element *L* gelieferten Strom dienen. Insofern, als die Ladungen nicht alle durch den Galvanometerstromkreis abfließen, vollzieht sich eine Elektrolyse, wobei der Strom in dem Elektrolyten in der Richtung der zwischen P und Q gezeichneten Pfeile fließt[19]), wobei *P* zur Verzweigungsstelle des elektrischen Stromes wird und als solche fungiert, solange die Belichtung anhält. Jede lichtempfindliche Molekel könnten wir uns als ein solches kleines Element *L* vorstellen. Die Zuleitung *cd* (der Pfeil deutet die Richtung des positiven elektrischen Stromes an) entspricht in Wirklichkeit der Bahn der ausgeschleuderten (negativen) Elektronen, die Strecke ***ab*** (der Pfeil deutet ebenfalls die Richtung des positiven Stromes an) entspricht der so gut wie unendlich kurzen Strecke, welche die nun positiv geladenen Molekeln des lichtempfindlichen Stoffes infolge des Rückstoßes zurücklegen. Die gezeichneten Pfeile zwischen *P* und *Q* deuten den nicht nur fingierten, sondern auch in Wirklichkeit fließenden positiven Strom an, welcher der unmittelbaren Beobachtung unzugänglich, doch wegen des zwischen *P* und *Q* vorhandenen Potentialfalles stattfinden muß. Dieser Strom ist der innere Strom des elektrolytischen Stromkreises ***a b c d.*** Die Elektrolyse hat eine Polarisation zur Folge. An der Anode *P* des elektrolytischen Stromkreises wird sich eine Schicht Oxydationsstoff bilden (in der Fig. 17 durch O_2 bezeichnet), an der Kathode *Q* eine Schicht Reduktionsstoff (H_2), welcher zur festen Elektrode allmählich diffundieren wird.

Im Lichte wird das Potential der Elektrode geändert: 1. durch die elektrostatische Aufladung durch Abspaltung der Elektronen im positiven Sinne, 2. durch Erzeugung eines kathodisch-elektromotorisch wirksamen Stoffes an der Elektrode im positiven Sinne, 3. durch Hindiffundieren eines anodisch-elektromotorisch wirksamen Stoffes im negativen Sinne. Bei Verdunkelung verschwindet momentan das Element *L* und die Schichten positiver und negativer Ladungen *P* und *Q*, es verbleiben die elektromotorisch wirksamen O_2- und H_2-Schichten. Die Aufladung 1 wollen wir die primäre, die Aufladung 2 die sekundäre Aufladung, die Aufladung 3 die Solarisation nennen. Die primäre Aufladung ist die Folge des lichtelektrischen Effekts an der Elektrode; die Geschwindigkeit der primären Aufladung hängt vom Potential der Elektrode ab und wird Null bei dem Potential, bei welchem der primäre Photostrom Null wird. Es ist auch der primäre Effekt, welcher vorwiegend zur Geltung kommt bei der Messung des Photostroms für niedrige Potentialwerte der Elektrode, wie bei der Bestimmung der Charakteristik. Die sekundäre Aufladung und die Solarisation sind Folgen des primären Effekts und werden bei demselben Potential Null wie der primäre. Dadurch ist zu

erklären, daß bei den Versuchen des § 7 der Gesamteffekt bei verschiedenen Medien bei demselben Potential ausbleibt, trotz der Wirkung des Mediums auf die Aufladung selbst; auch können wir nicht durch Erhöhung des Potentials eine Umkehrung des Effekts bewirken. Die primäre Aufladung kommt allein zur Geltung am Anfang der Belichtung, das scheint auch wohl den Kurven des § 2 zu entsprechen, und man müßte fordern, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Aufladung, insofern der primäre Effekt vom Medium nicht beeinflußt wird, von dessen Depolarisationsfähigkeit unabhängig ist. Um die Frage sicher zu entscheiden, wären Messungen mit einem registrierenden Instrument von geringer Schwingungsdauer dazu notwendig.

Die Versuche des § 3 zeigen uns, daß der primäre Effekt vom Medium abhängen kann, wie es im Falle des Bromats ist. Diese Tatsache bedarf ebenfalls einer Aufklärung. Goldmann hat auch eine Wirkung auf den primären Effekt beobachtet an den $H^{\cdot}$-Ionen, welche denselben vergrößerten; er hat sie durch Feldwirkung der $H^{\cdot}$-Ionen in der Nähe der lichtempfindlichen Schicht zu erklären versucht.

Das Schema der Fig. 17 kann auch dienen, um die Divergenz meiner Anschauung von der Baurschen zu demonstrieren. Bei meiner Anschauungsweise ist das Element *I.* bloß als Stromquelle zu denken, wobei durch die Wirkung des Lichts ein Strom von bestimmter Stärke ausgelöst wird. Bei Baur würde die Lichtwirkung auch durch ein stromlieferndes Element zu ersetzen sein, in dem Sinne aber, daß wir uns die Lichtwirkung durch eine eingeprägte elektromotorische Kraft ersetzt denken müßten.

Die im § 5 angewandten Reduktionsstoffe zeigen durchweg die Wirkung, daß sie die Aufladung vermindern. Sie schützen offenbar die an der Elektrode gebildete Reduktionsstoffschicht vor Oxydation durch den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff und lassen so die Solarisation in großem Maße zur Geltung kommen. Ob sie auch die sekundäre positive Aufladung vermindern, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden; auf Grund der Kurven 9 und 10 ist eine solche Wirkung wahrscheinlich vorhanden.

Daß das Phosphition sich als Desolarisator gezeigt hat, muß uns nicht befremden. Wie in § 6 angegeben ist, erwies sich das Phosphit keineswegs als anodischer Depolarisator. Jeder Stoff kann als Oxydations- oder Reduktionsmittel fungieren. Ob er überhaupt im gegebenen Falle als Desolarisator wirken wird oder nicht, hängt ab vom chemischen Potential unserer reduzierenden Schicht der Fig. 17. Die Größe der Depolarisationsfähigkeit selbst aber hängt ab von der Geschwindigkeit der Reaktion, also auch von der Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators, so daß es wohl vorkommen kann, daß ein im chemischen Sinne stärkeres Oxydationsmittel sich als weniger wirksamer Desolarisator erweist. Maßgebend für die Größe der Desolarisation ist bloß die Depolarisationsfähigkeit, was wohl vom Experiment soweit bestätigt ist.

Die Lugginsche Formel (1) gibt uns die Abhängigkeit der Aufladungsgeschwindigkeit vom Potential der Elektrode an; sie ist eine lineare. Es ist beim Anblick der betreffenden Kurven klar, daß diese

Formel sich bei der Aufladung in Sulfat und Chlorat, wo Solarisation vorhanden ist, nicht rechtfertigt. Um dieselbe auf die Aufladung in Bromat und Jodat anzuwenden, wurden die Aufladungskurven in großem Maßstabe entworfen, die Tangenten für verschiedene Punkte gezeichnet und durch Ausmessen der Winkel mit der Abszissenachse und Berechnung des Tangens eine der Aufladungsgeschwindigkeit proportionale Größe ermittelt. Die Kurven wurden in zwei verschiedenen Maßstäben gezeichnet, was die Zeit anbetrifft, und zwar im Maßstab 1 mm = 1″ für den Teil der Kurve von 0 bis 2′ und im Maßstab 10 mm = 1′ für denjenigen von 1′ bis 10′, damit die Winkel bequem gemessen werden konnten. In beiden Fällen wurde 2 mm = 1 Millivolt gesetzt. Auf diese Weise wurden für die Seite 149 beschriebene Aufladung im Jodat folgende Zahlen erhalten.

Tabelle 6.

Zeit	α	tang α	100 tang α	$V_{max.} - V$
10″	45° 30′	1,02	102	55
20″	28° 30′	0,54	54	51
30″	23° 30′	0,43	43	49
40″	20°	0,36	36	47
50″	17° 45′	0,32	32	46
1′	15° 45′	0,28	28	44
2′	9° 30′	0,17	17	36

Tabelle 7.

Zeit	α	tang α	7 tang α	$V_{max.} - V$
1′	74° 30′	3,60	25,2	44
2′	68° 30′	2.53	17,7	36
3′	63°	2.47	17.3	21
4′	50° 30′	1,21	8,5	11
5′	37′	0.75	5.3	6,5
6′	26° 30′	0,50	3.5	3.5
7′	15° 30′	0,28	2,0	1,5
8′	9°	0,16	1,1	0.5
9′	4° 30′	0,08	0,6	0
10′	0	0	0	0

Für die Aufladung im Bromat (Kurve 23 B, Fig. 5) erhalten wir folgende Zahlen.

Tabelle 8.

Zeit	α	tang α	7 tang α	$V_{max.} - V$
1/2′	84° 30′	9.51	66,5	95
1′	81°	6,31	44,0	78
2′	70°	2,75	19,0	56
3′	64°	2,05	14.5	45
4′	58° 30′	1,63	11,5	36
5′	55°	1,43	10,0	28
6′	46°	1,04	7.5	22
7′	35° 30′	0,71	5.0	18
8′	31° 30′	0,61	4.5	15
9′	25°	0.47	3.0	12
10′	21°	0.38	2,0	10

(Leider habe ich im Augenblicke meine Arbeitstagebücher nicht zur Verfügung und kann deshalb nicht die Geschwindigkeiten für die erste halbe Minute angeben.)

In den Figg. 18 und 19 sind als Abszisse $V_{max.} - V$, als Ordinate die Zahlen der vorletzten Spalten der Tabellen 6, 7 und 8 aufgetragen. Mit

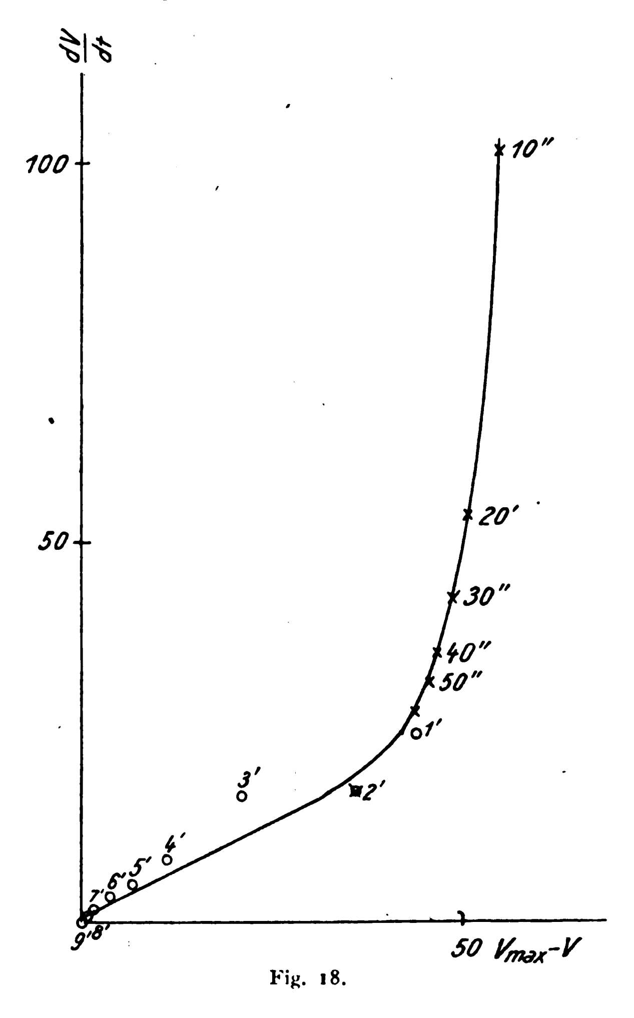


Fig. 18.

Kreuzen sind die Daten der Tabelle 6, mit Kreisen der Tabellen 7 und 8 bezeichnet. Die erhaltenen Kurven geben graphisch die Abhängigkeit $\frac{dV}{dt}$ von $V_{max.} - V$ an.[20])

Wenn die Lugginsche Formel (1) für den Verlauf der ganzen Aufladungskurve zutreffen würde, so hätten wir statt Kurven gerade Linien erhalten müssen; es ist aber zu erwarten, daß nur die primäre Aufladung allein der linearen Formel (1) nach erfolgt. Daß die sekundäre Aufladung

der linearen Formel nicht folgen kann, ersehen wir aus der nächsten Überlegung: Wenn wir die sekundäre Aufladung als eine Sauerstoffpolarisation auffassen und den Partialdruck des Sauerstoffs mit π bezeichnen, so werden wir für die Veränderung des Sauerstoffdruckes im Licht folgenden Ansatz machen können:

$$\frac{d\pi}{dt} = k_2 \frac{dV_1}{dt} = k_1 k_2 (V_{max.} - V), \tag{3}$$

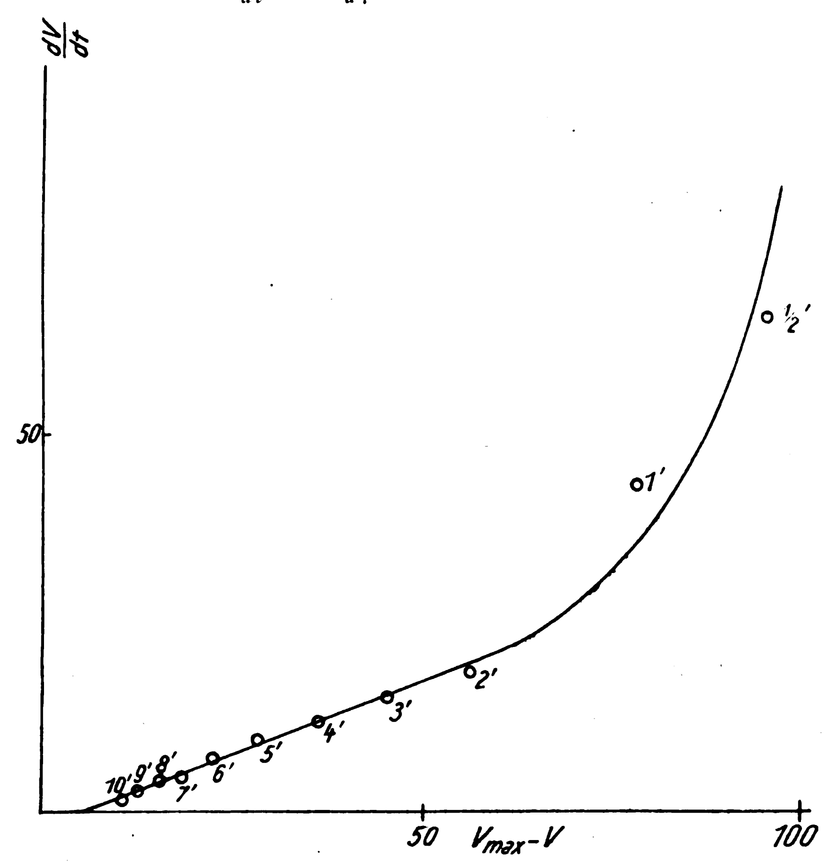


Fig. 19.

wo $\frac{dV_1}{dt}$ die Geschwindigkeit der primären Aufladung ist. Das sekundäre Potential selbst steht in logarithmischer Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck:

$$V_2 = \text{const.} \ln \pi. \tag{4}$$

Daraus ergibt sich keine lineare Abhängigkeit des $\frac{dV_2}{dt}$ vom Potential der Elektrode.

Die Kurven 18 und 19 werden als Überlagerung der Kurven für die primäre und sekundäre Aufladung und womöglich für die nicht ganz auf-

gehobene Solarisation aufzufassen sein. In den ersten Sekunden ist die primäre Aufladung größtenteils für die Aufladungsgeschwindigkeit maßgebend, dieses ergibt uns den ersten, fast linearen Teil der Geschwindigkeit — Potentialkurve. Dann kommt die sekundäre Aufladung auch zur Geltung, deren Geschwindigkeit beim nahezu konstant gewordenen π einen ebenfalls nahezu linearen Verlauf zeigt:

$$\frac{d V_2}{d t} = K \cdot \frac{1}{\pi}(V_{\text{max.}} - V), \tag{5}$$

wie durch Differenzierung von (4) folgt, unter Berücksichtigung von (3).

Die spezifische Lichtempfindlichkeit der Elektrode ist desto größer, je steiler die Geschwindigkeit — Potentialkurve verläuft. Wie aus dem Vergleich der Kurven 18 und 19 folgt, ist die Lichtempfindlichkeit der Elektrode in Jodat größer als in Bromat, was im Einklang mit den Messungen der §§ 3 und 4 steht.

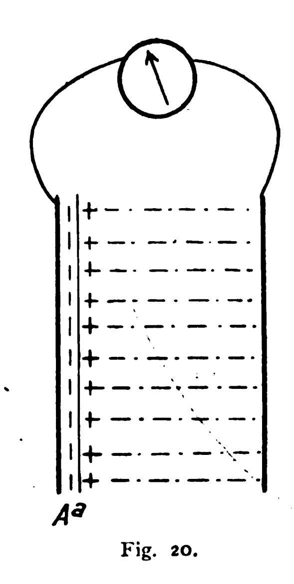


Fig. 20.

Bisher galten unsere Ausführungen lediglich für den Fall des Becquereleffekts an einer lichtempfindlichen festen Elektrode; wie wird nun der Vorgang sein beim Zustandekommen des Becquereleffekts an einer Edelmetallelektrode (Blech oder durchsichtiger Spiegel), welche sich in einer lichtempfindlichen Lösung befindet? In der Fig. 20 sei A eine durchsichtige Platinelektrode, im Gefäß eine lichtempfindliche Lösung, a sei die äußere Grenze der Flüssigkeit an der Elektrode. Die vom Licht getroffenen Moleküle senden Elektronen nach allen Seiten aus. Vom Felde an der Elektrode wird es abhängen, ob es zu einer primären (hier negativen) Aufladung kommen kann, durch ein günstiges Feld könnte die Mehrzahl der Elektronen in der Richtung der Elektrode A getrieben werden. Im allgemeinen wird sich ein elektrisches Doppelfeld bilden, wir werden aber auch in diesem Falle annehmen müssen, daß es hier zu einer Art Elektrolyse wie bei der Fig. 17 kommen wird. An der Stelle des Doppelfeldes werden sich drei Schichten ausbilden, zunächst in der Nähe der Elektrode eine Schicht negativer Molionen oder negativ elektromotorisch wirksamer Stoffe, dann eine Schicht positiver Molionen oder positiv elektromotorisch wirksamer Stoffe, und wieder eine Schicht negativer Stoffe. In dem Falle, wo das Feld an der Elektrode nicht günstig genug wäre, um eine negative primäre Aufladung zu veranlassen, würde das Doppelfeld durch seine summarische Wirkung das zur Beobachtung kommende Potential sowohl erniedrigen wie erhöhen können, oder überhaupt keine Veränderung desselben zur Folge haben, falls es ausnahmsweise symmetrisch wäre. Die Schichten elektromotorisch wirksamer Stoffe, die sich gebildet haben, würden auf jeden Fall eine Aufladung der Elektrode ihrerseits veran-

stalten, da diese Stoffe nicht nur eine inhomogene Verteilung im Medium aufweisen, sondern auch verschiedene Beweglichkeit besitzen und von der Elektrode in verschiedener Weise adsorbiert werden u. a. m. In meiner schon zitierten Arbeit habe ich meines Erachtens den Nachweis gebracht, daß der Potentialhub, der entsteht beim Belichten einer Elektrode, die sich in einer Uranyl- oder Chininsalzlösung befindet, am besten darstellen läßt als eine Aufladung durch negative Molionen (negativ elektromotorisch wirksame Stoffe würden dasselbe leisten), welche zur Elektrode allmählich diffundieren. Daß Diffusion[21]) stattfindet, läßt sich dadurch am besten zeigen, daß bei einer Belichtung von wenigen Sekunden (1—5) das Potential sich doch während 2 bis 3 Minuten im negativen Sinne verschiebt und erst dann zum ursprünglichen Potential zurückkehrt. Eine solche Aufladung wäre aber eine sekundäre nach unseren bisherigen Bezeichnungen; nur ist sie in diesem Falle negativ. Das Hinzukommen von positiv elektromotorisch wirksamen Stoffen würde die ursprüngliche negative Ladung vermindern. Solche Aufladungen anderen Vorzeichens haben wir als Solarisation bezeichnet und beim Belichten einer Uranyl- oder Chininsalzlösung ist eine solche Solarisation tatsächlich beobachtet worden (Titlestad, Samsonow). Die weiteren Auseinandersetzungen über die Wirkung des Mediums gleichen denen für den Fall einer lichtempfindlichen Elektrode vorausgegangenen, nur sind die Vorzeichen überall umzukehren und in dem Falle, wo die Solarisation einer positiven Aufladung gleicht, ist zu erwarten, daß sie durch anodische Depolarisatoren beseitigt wird; in meiner bereits zitierten Arbeit gebe ich auch folgenden Versuch an[22]): eine reine Uranylsalzlösung gibt an einer durchsichtigen Platinelektrode keinen Effekt; damit die Aufladung wirklich ausbleibt, ist es notwendig, daß die Lösung wirklich keine Uranoionen enthalte, was dadurch zu prüfen ist, daß der erste Tropfen einer Permanganatlösung die Uranyllösung färbt. Wenn wir die Zelle längere Zeit belichten (10—20 Minuten), so macht sie eine Induktionsperiode durch, wonach ein normaler Effekt eintritt. Dieses zeigt sich dadurch, daß die Potentialkurve anfängt, erst langsam, dann aber schnell zu steigen (nach der negativen Seite, der Becquereleffekt ist in Uranylsalzlösungen negativ). Wenn danach die Lösung mit Permanganat versucht wurde, zeigte es sich, daß schon einige Tropfen davon notwendig waren, um die Lösung zu färben. Es hatte sich also Uranosalz gebildet. Es hätte auch genügt, zur Uranyllösung einen Tropfen Uranosalzlösung zuzufügen, um die Induktionsperiode zu beseitigen. Erklärt wurde diese Tatsache damals auf folgende Weise: der Becquereleffekt in einer Uranylsalzlösung wird durch eine Abtrennung von Elektronen von den lichtempfindlichen Uranylionen oder Molekeln verursacht. Die Abtrennung des Elektrons ist einer Superoxydbildung gleichwertig. Wenn kein Uranosalz vorhanden ist, stellt sich bald ein Gleichgewicht ein, bei dem keine Superoxydbildung mehr möglich ist. Bei Gegenwart von Reduktionsmitteln, welche das Superoxyd beseitigen, kann die Elektronenabspaltung fortdauern. Die Wirksamkeit des Uranosalzes ist also die eines Depolarisators. Dieselbe Tatsache läßt sich ganz ungezwungen auf Grund unserer jetzigen Anschauungen erklären. Das Licht bewirkt in einer reinen Uranyllösung eine Bildung von positiv und

negativ elektromotorisch wirksamen Stoffen, das Negativieren der Elektrode wird aber durch ein Positivieren kompensiert, erst die Gegenwart des anodischen Depolarisators — des Uranions — ermöglicht die Ausbildung eines normalen Effektes. Bei der jetzigen Betrachtungsweise sehen wir im Gegensatz zur früheren vollkommen ab von Betrachtungen über andere Gleichgewichte im Licht als dynamische. Die Fig. 20 selbst ist die Übertragung des ursprünglichen Goldmannschen[18]) Schemas auf den Fall des Becquereleffektes in einer lichtempfindlichen Lösung.

Eine nähere Berücksichtigung der Wirkung der Doppelschicht in dem Fall, wo es den Elektronen nicht gelingt, eine negative primäre Aufladung der Elektrode zu veranlassen, würde uns zu komplizierteren Auseinandersetzungen führen, es erübrigt sich, hier solche Betrachtungen anzustellen, da kein experimentelles Material vorliegt, für dessen Bewertung sie von Nutzen wären. Vorläufig wollen wir uns damit begnügen, den Becquereleffekt in lichtempfindlichen Lösungen aufzufassen als eine Aufladung durch Molionen oder elektromotorisch wirksame Stoffe eines Vorzeichens, begleitet von einer Aufladung durch Molionen oder elektromotorischwirksame Stoffe anderen Vorzeichens. Wie an dem Beispiel Uranyl-Urano gezeigt wurde, spielt die Gegenwart des Depolarisators eine ausschlaggebende Rolle für das Zustandekommen der Aufladung überhaupt.[23])

Das Vorzeichen der primären Aufladung müßte unserer Anschauung gemäß immer positiv sein beim Becquereleffekt an einer lichtempfindlichen, festen Elektrode. Der normale Effekt ist auch positiv bei den Elektroden aus Silberhaloid (Luggin), Kupferoxyd (Rigollot, Wildermann, Goldmann und Brodsky, diese Arbeit), Kupferhaloid (Becquerel, Rigollot). Nur beim Zinnoxyd findet Minchin[24]) eine bald positive, bald negative Aufladung, wobei das Vorzeichen von der Dicke der Schicht abhängen soll. Dieselbe Beobachtung hat Becquerel bei manchen Elektroden gemacht und die Abhängigkeit von der Dicke der Schicht dürfte wahrscheinlich der Schlüssel zu dieser interessanten Erscheinung sein. Die Goldmannschen Farbstoffe und die von mir untersuchten Chlorophyllösungen geben auch durchweg einen positiven Effekt und es ist wahrscheinlich, daß in diesem Falle eine feste Haut oder der von der Platinoberfläche adsorbierte Farbstoff für den Effekt verantwortlich ist. Bei den bisher beobachteten lichtempfindlichen Lösungen ist der wahrgenommene Grundeffekt negativ gewesen, so bei den Uranylsalzen (Baur u. a.), Chininsalzen (Samsonow) und bei dem Eisenoxalat (Schiller).[25])

Wenn ein Stoff als Depolarisator wirkt, so erleidet er eine Reduktion, beziehungsweise Oxydation, dasselbe muß wohl auch das von uns angewendete Bromat bzw. Jodat betreffen. Das System Kupferoxyd—Bromat im Licht würde also ein photochemisches Reaktionssystem im Licht darstellen, bei welchem das Bromat durch die Wirkung der aus dem Kupferoxyd ausgelösten Ladungen elektrolysiert — photolysiert wird. Auf diese Weise wäre ein Reaktionssystem geschaffen, bei welchem die durch Licht von einer Molekülgattung ausgelösten Elektronen die chemische Umwandlung von anderen Molekülgattungen bewirkt.

Vorliegende Arbeit ist im Jahre 1913 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. Otto Wiener, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus für die Überlassung der Mittel des Instituts und die Förderung, welche er meinen Arbeiten immer hat zuteil werden lassen.

Diese Arbeit ist entstanden aus einer gemeinsamen Untersuchung, welche mir von Herrn Dr. Goldmann vorgeschlagen wurde. Der Krieg hat uns gehindert, unsere Aufgabe zu beendigen, und da wir nicht wissen, ob wir Gelegenheit dazu haben werden, haben wir uns entschlossen, die von mir bereits gewonnenen Resultate zu veröffentlichen. Auch bin ich für die hier mitgeteilten theoretischen Betrachtungen verantwortlich. Ich möchte aber nicht versäumen, meinem Freunde Herrn Dr. Goldmann meinen besten Dank auszusprechen für die mannigfaltige Anregung, die ich von ihm erhielt.

Literatur und Anmerkungen.

1) Literatur siehe Chr. Ries, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Leipzig 1909 bei J. A. Barth.

2) H. Luggin, Über die photoelektrischen Erscheinungen. Bih. till Sv. Vet. Ak. Handlingar. B. **23.** Afd. 1 N. 6; B. **25.** Afd. 1 N. 1. 1899.

3) H. Luggin, l. c. B. **25** S. 21.

4) H. Luggin, l. c. Siehe darüber auch A. Goldmann, Zur Theorie des Becquereleffekts. Ann. d. Phys. **44.** 901. 1914.

5) E. Baur, Zeitschr. phys. Chem. **63.** 683. 1908; **72.** 323. 1910; **77.** 58. 1911.

6) E. Baur, Zeitschr. phys. Chem. **77.** 62. 1911.

7) K. Sichling, Zeitschr. phys. Chem. **77.** 43. 1911.

8) A. Goldmann, l. c.

9) H. Scholl, Ann. der Phys. **16.** 193 u. 417. 1905.

10) In dieser Arbeit ist durchweg die Bezeichnung Solarisation für alle Effekte, welche dem Grundeffekt entgegengesetzt sind, angewendet. In der Literatur über den Becquereleffekt treffen wir diese Bezeichnung bei Luggin, Baur u. a. Man könnte die umkehrende Wirkung durch längere Belichtung als Ermüdung bezeichnen, dagegen diejenige durch stärkere Belichtung als Solarisation. Für diese beiden Erscheinungen ist hier die Bezeichnung Solarisation angewendet, weil wir es nur mit einer experimentellen Erscheinung, dem negativierenden Photostrom, zu tun haben.

11) K. Rigollot, Ann. de l'Un. de Lyon. **29.** 1897.

12) A. Goldmann und J. Brodsky, Ann. der Phys. **44.** 849. 1914.

13) Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen. 3. Aufl. S. 397. Leipzig. Engelmann. 1910.

14) F. Weigert, Zeitschr. phys. Chem. **60.** 513. 1907.

15) H. Brunner, Zeitschr. phys. Chem. **58.** 1. 1907.

16) A. Goldmann und J. Brodsky, l. c. S. 863.



17) R. Pohl und P. Pringsheim, V. d. D. Phys. G. **12.** 215, 349. 1910.

18) A. Goldmann. Ann. der Phys. **44.** 907. 1914.

19) Die Auffassung, daß durch Ausschleuderung der Elektronen ein elektrisches Feld entsteht, in dem dann Elektrolyse eintreten muß, hat bereits H. Scholl zur Erklärung beobachteter Widerstandsänderungen benutzt. l. c. S. 460.

20) Bei Vergleichung der Kurven der Figg. 17 und 18 mit den von Goldmann und Brodsky gemessenen Charakteristiken ist zu beachten, daß Sättigung des (primären) l. e. Stromes erst bei 0 abs., also bei Werten von etwa −500 Millivolt für ($V_{max.} - V$) eintritt. Die Strecken 10″ − 1′ unserer Kurven würden etwa dem Anfang des linearen Anstieges der Charakteristik von Goldmann und Brodsky entsprechen. Es ist auch zu beachten, daß bei diesen Charakteristiken der zeitliche Vorgang nicht zur Geltung kommt und die Charakteristiken nur bei niedrigen Werten der Potentiale, wo der primäre Effekt bei weitem überwiegt, den Vorgang ganz eindeutig bestimmen.

21) Diese Zeitschrift. **11.** 44. 1912.

22) Diese Zeitschrift. **11.** 39. 1912.

23) In einer neueren Arbeit hat G. Trümpler den Einfluß von Beimischungen auf den Becquereleffekt in Uranylsalzlösungen untersucht. Ich will erst in einer anderen Abhandlung Stellung zu dieser Arbeit nehmen und die Punkte, in welchen wir divergieren und zusammentreffen, näher erörtern. Zeitschr. phys. Chem. **90.** 315. 1915.

24) Phil. Mag. **31.** 1891.

25) H. Schiller, Zeitschr. phys. Chem. **80.** 641. 1912.

Kopenhagen, 10. Dezember 1917.

(Eingegangen am 5. Februar 1918.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVIII. Band. 1918. Heft 9.

Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im Ultraviolett.

Von

H. Ley.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Münster.)

Mit 10 Figuren im Text.

Anomale hypsochrome Effekte der Alkyle.

Vorliegende Arbeit stellt in einigen Teilen eine Fortsetzung früherer Untersuchungen über Farbe ungesättigter Verbindungen dar, die in Zusammenhang mit Fluoreszenzmessungen angestellt waren.[1] Eine Untersuchung von Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe rein aliphatischen Charakters, in denen wir die einfachsten Verbindungen mit chromophoren Gruppen zu erblicken haben, insbesondere des Propylens, ist noch nicht abgeschlossen.

Der erste Abschnitt der hier mitzuteilenden Messungen beschäftigt sich mit den Absorptionsspektren des Styrols und Stilbens, sowie einfachen Derivaten derselben, insbesondere mit dem Einflusse von Methyl- und Phenylgruppen auf die Lage der Absorption. Durch die gleichzeitige Anwesenheit einer Phenylgruppe wird das Problem, den Einfluß von Substituenten auf die Lichtabsorption der Äthylenverbindungen zu studieren, zweifellos kompliziert, da eine Wechselwirkung zwischen den eigentlichen Äthylenbindungen in der Seitenkette und den im Benzol vorhandenen Doppelbindungen anzunehmen ist, über deren Charakter wir noch wenig wissen. Ausschlaggebend für die Wahl der genannten Kohlenwasserstoffe war u. a. der Umstand, daß die deutlich selektive Absorption in dem bequem erreichbaren Teile des Ultravioletten liegt. Die Versuche haben einen sehr merkwürdigen und bis jetzt nicht beobachteten optischen Einfluß der Alkyle kennen gelehrt:[2]) Werden diese Gruppen in die α-Stellung der folgenden Atomgruppierung eingeführt, so verschiebt sich die Absorption nach kürzeren

$$C_6H_5-\underset{\alpha}{C}=\underset{\beta}{C}$$

Wellen, während nach allen bisherigen Erfahrungen eine bathochrome Wirkung zu erwarten war.

---

*) c bedeutet Konzentration (Mole pro Liter), d Schichtdicke der alkoholischen Lösung; $1/\lambda$ rec. Å × 10^7.

I. Styrol und Derivate.

Das Absorptionsspektrum des Styrols: $C_6H_5CH = CH_2$, in alkoholischer Lösung ist früher wiederholt untersucht.[3]) Eine Stelle selektiver Absorption in geringer Konzentration ($c = 0{,}001$, d ca. 2 mm*)) liegt bei etwa $1/\lambda = 4100$. In einer zweiten Gruppe bei größerer Konzentration ($c = 0{,}01$, d etwa zwischen 2,5 und 7 mm) ist deutlich ein Band bei $1/\lambda = 3440$ zu erkennen, wahrscheinlich ist auch das zweite bei $1/\lambda = 3550$ gezeichnete realer Natur, doch ist dieses bei der angewendeten Methode weniger deutlich zu erkennen (s. Fig. 1).

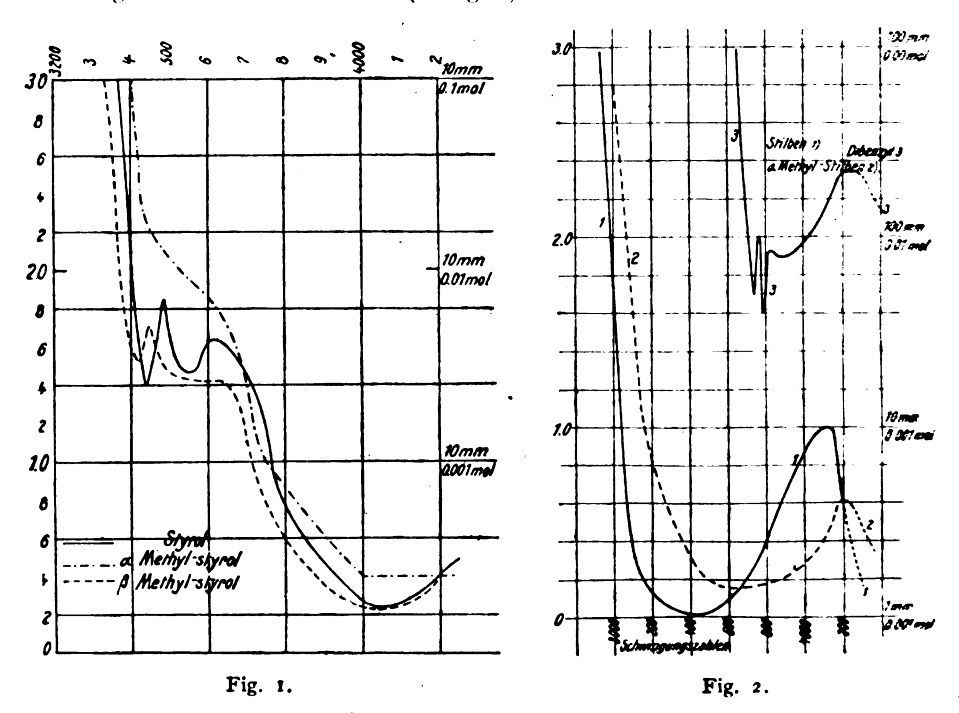


Fig. 1. Fig. 2.

Die Einführung einer Methylgruppe in β-Stellung verschiebt die ursprüngliche kontinuierliche Absorption sowie das in höheren Konzentrationen auftretende Band deutlich nach längeren Wellen, das zweite Band (3550) ist nicht mehr zu erkennen. Im kurzwelligen Teil ist keine erhebliche Änderung eingetreten. Der Charakter der Absorption ist somit im wesentlichen erhalten geblieben.

Bedeutend tiefgreifender ist der Einfluß eines Methyls in α-Stellung. Die Kurve des α-Methylstyrols $C_6H_5C(CH_3) = CH_2$ weist überraschenderweise bei höheren Konzentrationen eine deutliche Verschiebung nach Ultraviolett auf, während sich im kurzwelligen Gebiet der Einfluß anscheinend weniger bemerkbar macht; hier ist allerdings zu beachten, daß die Messungen unterhalb 4200 unter einer weit größeren Unsicherheit leiden.

Im Gegensatz zur β-Verbindung ist im α-Methylstyrol die selektive Absorption zwischen 3400 und 3600 völlig verschwunden, während dieselbe im β-Methyl styrol zum Teil erhalten geblieben ist; die Substitution des Methyls am aromatischen Ende des Styrolmoleküls hat somit einen wesentlich anderen Einfluß, als in der β-Stellung. Analoges wurde bei α- und β-Methyl naphtalin beobachtet: Das Spektrum der β-Verbindung ist bandenreicher und dem des Grundkohlenwasserstoffs in bezug auf die Lage der stärkeren Banden in der Gegend von 3200 ($1/\lambda$) ähnlicher, als das des α-Naphthalins. Die konstitutive Ähnlichkeit zwischen den

α-Methyl styrol. **α-Methyl naphthalin.** **β-Methyl styrol.** **β-Methyl naphthalin.**

Methyl styrolen und den Naphthalinabkömmlingen, die durch obige Formeln zur Darstellung gebracht wird, prägt sich somit auch im Bau des Spektrums aus. Eine Erklärung dieser Verhältnisse wird später gegeben.[4])

II. Stilben und Substitutionsprodukte.

Wesentlich einfacher erscheinen die Absorptionsverhältnisse in der Reihe des Stilbens: $C_6H_5CH = CHC_6H_5$, was mit der symmetrischen Struktur des Moleküls zusammenhängen dürfte. Der Grundkohlenwasserstoff besitzt ein tiefes Band bei $1/\lambda = 3400$, das in 0,001 molarer Lösung zwischen 10 und 1 mm Schichtdicke erscheint (s. Fig. 2). Die Einführung eines Methyls in die Äthylengruppe verändert die Absorptionskurve des Stilbens in zweifacher Weise: 1. tritt eine Verschiebung der anfänglichen kontinuierlichen Absorption (bei größeren Schichtdicken bzw. Konzentrationen) nach Ultraviolett ein, 2. wird der Boden der Bande in gleicher Richtung verschoben und etwas nach Stellen höherer Konzentration verlegt, mit anderen Worten wird an Stelle maximaler Absorption der Extinktionskoeffizient kleiner. Die Einführung einer anscheinend indifferenten Gruppe, wie des Methyls in den Äthylenkomplex, hat somit optisch ähnliche — wenn auch quantitativ wesentlich schwächer ausgebildete — Wirkungen, wie die Überführung der ungesättigten Äthylenverbindung in den gesättigten Zustand: $C_6H_5CH : C(CH_3)C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$. Hierüber belehrt sofort die Fig. 2, in der auch die Absorptionskurve der gesättigten Verbindung, des Dibenzyls, aufgenommen ist, über die im experimentellen Teil noch näheres mitgeteilt wird.

Wie zu erwarten, ist der Einfluß einer Phenylgruppe auf die Absorption des Stilbens weniger durchsichtig; er ist aus dem Vergleich der Kurven des Stilbens und Phenylstilbens (Fig. 3) zu ersehen. In Übereinstimmung mit der Wirkung des Methyls erleidet auch bei Phenylstilben der Extinktionskoeffizient im Gebiete maximaler selektiver Absorption

eine deutliche Schwächung bei gleichzeitiger Abnahme der Tiefe der Bande. Dagegen tritt nach längeren Wellen Verbreiterung der Bande auf. Ob auch der Boden derselben eine wesentliche Verschiebung erfährt, läßt sich erst durch eine genaue photometrische Methode feststellen. Es scheinen sich hier zwei Effekte übereinander zu lagern: 1. die Verbreiterung bezw. Verschiebung der Bande nach Rot, die wahrscheinlich mit der Einführung eines neuen Absorptionszentrums, des Phenylrestes, zusammenhängt; 2. die Verschiebung des Bodens der Bande nach höheren Schichtdicken, die mit der Änderung, d. h. Verstärkung des Sättigungszustandes der Äthylengruppe in Beziehung stehen dürfte.

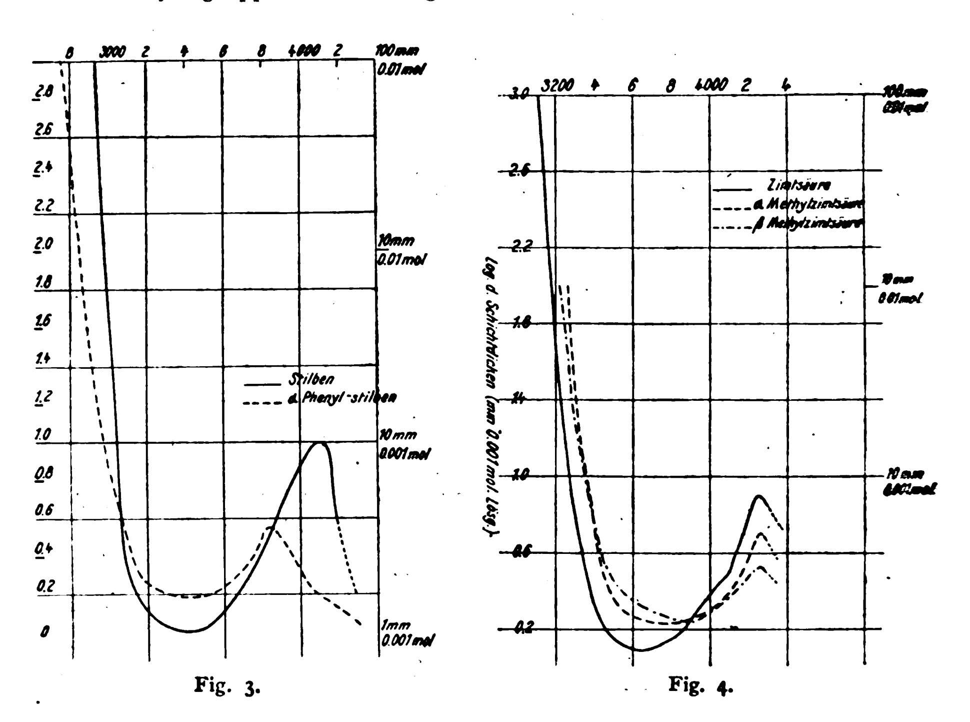


Fig. 3. Fig. 4.

III. Zimtsäure und Derivate.

Ferner wurde die optische Wirkung der Alkyle und Aryle auf die Lichtabsorption der Zimtsäure studiert. Der Übergang:

$$C_6H_5CH : CH_2 \longrightarrow C_6H_5CH : CH \cdot COOH$$

ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die Absorption nach längeren Wellen verschiebt, gleichzeitig ist in der Zimtsäure eine stark selektiv absorbierende Verbindung entstanden, deren Absorptionskurve (s. Fig. 4) mit der des Stilbens vergleichbar ist. Auch die Wirkung der Methylgruppen ist in

I. $C_6H_5C(CH_3) : CHCOOH$ II. $C_6H_5C(CH_3) : CH_2$
III. $C_6H_5CH : CHCOOH$ IV. $C_6H_5CH : CH_2$

beiden Fällen ähnlich, es ist somit optisch vergleichbar: β-Methyl zimtsäure I und α-Methyl styrol II einerseits, sowie Zimtsäure III und Styrol IV andererseits. β-Methyl zimtsäure (SP. 98°) absorbiert schwächer als Zimtsäure, gleichzeitig erscheint der Boden des Bandes nach Ultraviolett verschoben und die maximale Absorption verringert. Die α-Methyl zimtsäure (SP. 82°) zeigt ähnliche Absorptionsverhältnisse, wie die β-Verbindung, der langwellige Ast der Kurve scheint etwas weniger nach rot verschoben, als bei der β-Säure. Es muß bemerkt werden, daß es sich bei den letzten beiden Verbindungen um geringe Differenzen handelt, und daß die genaue Lage der Kurve erst durch quantitative Messungen festgelegt werden kann. Nach höheren Konzentrationen zu wird die kontinuierliche Absorption der α- und β-Methyl zimtsäure derjenigen der Zimtsäure mehr und mehr gleich. Die optischen Unterschiede zwischen Zimtsäure und der Methylverbindung können nicht auf sterischer Grundlage erklärt werden, da beide nach Stoermers[5]) Untersuchungen konfigurativ vergleichbar, nämlich trans-Verbindungen sind. Das gleiche gilt von der optisch untersuchten α-Phenylzimtsäure (II.) (SP. 172°),

I. $C_6H_5CH : CHCOOH$ II. $C_6H_5CH : C(C_6H_5)COOH$
III. $C_6H_5CH : CHC_6H_5$ IV. $C_6H_5CH : C(C_6H_5)C_6H_5$

die sich in optischer Beziehung zur Zimtsäure (I.) verhält, wie Phenylstilben (IV.) zum Stilben (III.). Am langwelligen Ende absorbiert Phenylzimtsäure stärker, als die nicht substituierte Säure (s. Fig. 4). Bemerkenswert ist ferner noch die Abnahme der Tiefe des Bandes bei Phenyl zimtsäure und den methylierten Verbindungen, im Vergleich zur Stammsubstanz, die übrigens auch beim Übergang von Stilben zu Methyl stilben zu beobachten ist.

Im Falle der α-Phenylzimtsäure befindet sich die Phenylgruppe an einer Stelle des Moleküls, die dem Absorptionszentrum angehört, denn offenbar wird die charakteristische selektive Absorption durch die Atomgruppierung:

$$C_6H_5 - C = C - C = O$$

bedingt; es lag nun nahe, den isomeren Zimtsäurephenylester zu untersuchen, bei dem sich der aromatische Rest an einer für die Lichtabsorption weniger wichtigen Stelle des Moleküls befindet. Aus der in Fig. 5 wiedergegebenen Kurve des Esters ist ersichtlich, daß auch in diesem Falle eine Verbreiterung der Bande nach längeren Wellen zu stattfindet, die aber nicht so groß ist, als bei der α-Phenylzimtsäure; hingegen erleidet die maximale Extinktion beim Ester im Vergleich zur Säure keine wesentliche Veränderung, jedenfalls keine Schwächung. Ob die Stelle maximaler Absorption nach rot verschoben wird, wie es die Figur wiedergibt, muß erst durch eine photometrische Methode entschieden werden. Ein ähnliches Resultat ist schon früher beim Vergleich des Salizylsäure-phenylesters mit Salizylsäure erhalten.[6]) Im Anschluß an diese Messungen zur Feststellung des optischen Effektes der Phenylgruppe wurden noch einige andere Phenylester $R \cdot COOC_6H_5$ gemessen und gleichzeitig die Absorption dieser Ester mit der des Systems: $RCOOH + C_6H_5OH$

verglichen, aus dem der Ester hervorgehen kann; es kamen folgende Säuren und deren Ester zur Untersuchung: 1. Benzoesäure, 2. p-Nitrobenzoesäure, 3. o-Oxybenzoesäure, 4. Zimtsäure.

In allen Fällen hat die Einführung der Phenylgruppe in die Säure eine Verschiebung im langwelligen Teile der Bande nach Rot zur Folge; ob eine wesentliche Änderung im kurzwelligen Teile stattfindet, hängt damit zusammen, ob die Absorption der Säure im Absorptionsgebiet des Phenols liegt. Wie die Fig. 6 zeigt, ist das bei der Zimtsäure nicht oder in geringem Maße der Fall; bei kürzeren Wellen als $1/\lambda = 3800$ ist die

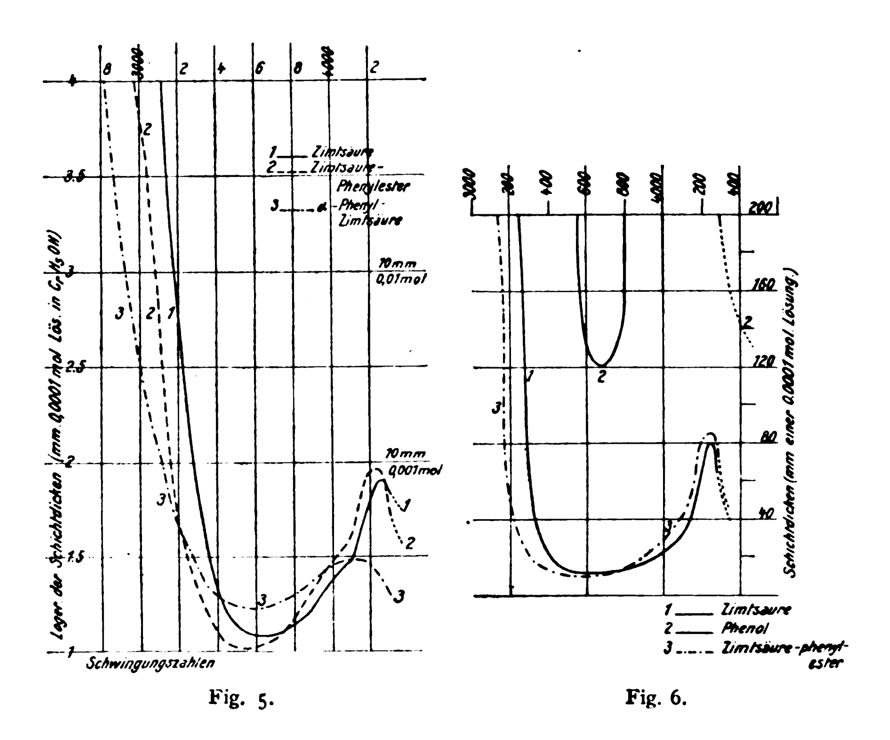


Fig. 5. Fig. 6.

Absorption des Esters nicht wesentlich von der der Säure verschieden. In den Figg. 6—8 bedeuten die Ordinaten Schichtdicken, nicht die Logarithmen derselben.

Ähnlich scheint der Verlauf der Absorptionskurven bei p-Nitrobenzoesäure und deren Ester zu sein: nach längeren Wellen zu Verbreiterung, nach kürzeren Wellen zwar verstärkte Absorption, aber doch ähnlicher Verlauf der Kurven. Wesentlich komplizierter sind die Verhältnisse bei Benzoesäure und Salizylsäure, bei denen die selektive Absorption im Gebiete der des Phenols liegt. In der Fig. 7 sind die Absorptionsgrenzen der in Frage kommenden Stoffe in direkter Abhängigkeit von den Schichtdicken dargestellt. Kurve 3 gibt die Absorption der Gemische von Benzoesäure und Phenol wieder, mit dieser stimmt ungefähr überein die durch die kleinen Kreise angedeutete Kurve, die aus den Absorptionsgrenz-

kurven des Phenols 1 und der Benzoesäure 2 auf dem Wege der Rechnung erhalten ist. Hierzu wurde in erster Annäherung der Extinktionskoeffizient der Lösung bei gegebener Schwingungszahl dem reziproken Wert der zugehörigen Ordinate (Schichtdicke in Millimetern) proportional gesetzt, z. B. der Punkt mit der Ordinate ab berechnet aus: $\frac{1}{ab} = \frac{1}{ac} + \frac{1}{ad}$ oder $\frac{1}{ab} = \frac{1}{36} + \frac{1}{47}$ (für $1/\lambda = 3850$). Für die gemischte Lösung berechnet sich somit die Ordinate $ab = 20{,}4$, während die direkte Beobachtung (Kurve 3) den naheliegenden Wert 21 ergibt.*) Die tatsächlich beobachtete Kurve für Phenylbenzoat 4 weicht von der Kurve 3 in wesentlichen Punkten ab; zunächst ist, wie bei den anderen Fällen, die be-

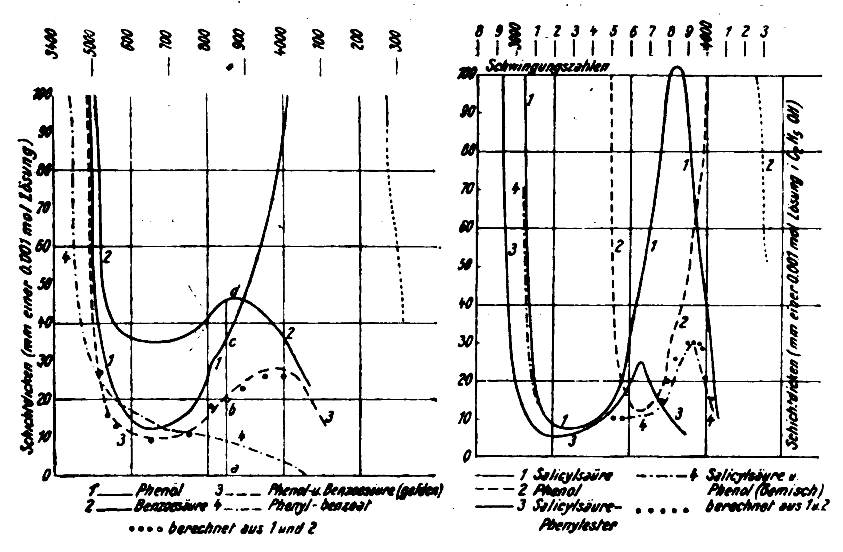


Fig. 7. Fig. 8.

trächtliche Verbreiterung der Bande nach längeren Wellen zu beobachten, dann ist auch nach kürzeren Wellen zu ($1/\lambda > 3750$) die Absorption wesentlich intensiver geworden. Ähnliches gilt vom Salizylsäurephenylester und dem System: $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH + C_6H_5OH$, das in Fig. 8 behandelt ist. Die aus 1 und 2 berechnete Absorption (. . . .) für das Gemisch schließt sich wieder der tatsächlich ermittelten Absorptionsgrenzkurve 4 gut an; so wurde z. B. die Stelle größter Durchlässigkeit bei $1/\lambda$ ca. 3960 mit der Kurve 4 fast völlig übereinstimmend gefunden. In der Kurve des Phenylesters erscheint diese Stelle beträchtlich nach Rot verschoben ($1/\lambda$ ca. 3650).

*) Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß bei dieser Rechnung eine ziemlich große Ungenauigkeit in Kauf genommen wird, da die Hartleysche Methode nur in erster Annäherung eine photometrische Methode ist; vgl. hierzu J. Bielecki und V. Henri, Berl. Ber. 46. 3627.

IV. Theoretisches, Hypsochromeffekt bei Benzolderivaten.

Jener eigenartige hypsochrome Effekt der Alkylgruppe hängt offenbar mit einer Zustandsänderung der Doppelbindung im System: $C_6H_5 - C = C -$ infolge der Einführung des Alkyls zusammen, es tritt anscheinend nur dann in die Erscheinung, wenn dem Äthylen noch eine zweite ungesättigte (eine Doppelbindung enthaltende) Gruppe direkt angegliedert ist, in den behandelten Fällen ein Benzolkern. Bei einer isolierten Doppelbindung tritt der Hypsochromeffekt nicht auf, wie aus den Messungen Starks[7]) hervorgeht: beim Übergang von $CH_2:CH_2$ in $(CH_3)_2C:CH_2$ und $(CH_3)_2:CH \cdot CH_3$ wird die Absorption mehr und mehr nach längeren Wellen verschoben. Andere Erscheinungen zeigen sich bei typisch konjugierten Doppelbindungen.[7]) Von den beiden isomeren Dimethyl butadiënen absorbiert 1 stärker als 2.

1. $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH_3$ Hexadien,
2. $CH_2:C \cdot C:CH_2$ (mit CH_3CH_3 an den beiden C) γ-β-Dimethyl butadiën.

Letzteres steht hinsichtlich seiner Konstitution dem α-Methylstyrol näher, als die erste Verbindung. Ob das im Styrol (und Stilben) vorhandene ungesättigte System b) mit der eigentlichen konjugierten Doppel-

a) $-C=C-C=C-$ b) $C=C-C_6H_5$ (Benzolring)

bindung a) ohne weiteres absorptiometrisch vergleichbar*) ist, darüber werden genaue Absorptionsmessungen in der Reihe der Diëne und deren Alkylsubstitutionsprodukte Aufschluß geben.

Der zuerst beim Übergang: $C_6H_5CH:CHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C(CH_3):CHC_6H_5$ beobachtete Hypsochromeffekt des Methyls wurde mit der Zunahme des Sättigungszustandes der Äthylengruppe im Methylderivat in Verbindung gebracht. Zu dieser Annahme berechtigt u. a. das Verhalten der genannten Stilbene gegen komplexbildende Stoffe wie Trinitrobenzol[2]), sowie ferner der Umstand, daß in einigen Fällen ein Parallelgehen zwischen Hypsochromeffekt in Absorption und einer Abnahme der Exaltation in Molrefraktion und -dispersion gefunden wurde.[8])

Eine Erklärung der beschriebenen hypsochromen Effekte scheint im Sinne der Starkschen Theorie auf elektroatomistischer Grundlage möglich.[9]) In der Äthylenbindung sind wegen der Beteiligung von vier Valenzelektronen die Valenzfelder der C = C-Bindung stark nach außen gewölbt, die Kraftlinien treten weit in den Raum hinaus; wird dieser ein Benzolkern angekettet, so tritt eine gegenseitige Beeinflussung[10]) der Kraftfelder der Äthylenbindung und der zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Benzolkern liegenden ein. Bekanntlich nimmt Stark in Über-

*) Auf Grund der refraktiometrischen Ausnahmen wird bekanntlich eine Ähnlichkeit zwischen den beiden ungesättigten Systemen nahe gelegt; vgl. besonders v. Auwers, Berl. Ber. 43. 806. 827 (1910); Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen (1912).

einstimmung mit dem ultravioletten Absorptionsspektrum des Benzols keine eigentlichen Äthylenbindungen, sondern gewissermaßen zwischen den einfachen und doppelten stehende an. Je größer die Ausbuchtung des Kraftlinienfeldes in dem äußeren Raum, desto größer ist die Verschiebung der Absorption nach Rot. Tritt nun in α-Stellung ein Alkyl in das genannte System ein, so kann man sich vorstellen, daß durch die Raumerfüllung der Gruppe wieder eine Verflachung des Kraftlinienfeldes eintritt, von der wahrscheinlich das der Äthylenbindung am stärksten betroffen wird.*) Zugleich mit der Verflachung des Kraftfeldes wird die Absorption nach kürzeren Wellen verschoben. In größerer Entfernung von den Kraftfeldersystemen, d. h. in der β-Stellung, wird eine derartige Wirkung nicht möglich sein. Selbstverständlich lassen sich diese Betrachtungen, denen vorläufig nur heuristischer Wert zukommt, auf andere ungesättigte Systeme (Stilbene, ungesättigte Säuren, Ketone usw.) übertragen, weitere Messungen an rein konjugierten aliphatischen Systemen sind unerläßlich. **)

Der in den ersten Abschnitten behandelte optische Einfluß von Alkylen auf die Absorption des Styrols und Stilbens ist allgemein durchaus verschieden von dem Effekte, den die Einführung der Gruppen in zyklische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Naphthalin u. a. ausübt, in denen man nach Stark keine rein olefinischen Bindungen anzunehmen hat. Hier findet in der Regel Verschiebung bew. Verbreiterung der Banden nach längeren Wellen statt. Ohne auf eine eingehende Diskussion des vorliegenden Materials einzugehen, seien an dieser Stelle nur einige Beobachtungen aufgeführt, die teils fremden Messungen von Hartley, Baly[11]) u. a., teils eigenen noch nicht publizierten Versuchen entnommen sind. Derartige Verschiebungen nach längeren Wellen sind beobachtet bei Benzol —➤ Toluol, Naphthalin —➤ Methyl naphthalin, Pyridin —➤ Picolin, Benzoesäure —➤ Toluylsäure, ferner im sichtbaren Spektralgebiet bei vielen Farbstoffen u. a. Um so auffälliger ist es, daß in vereinzelten Fällen auch bei Benzolderivaten ein Hpysochromeffekt nach Einführung von Alkylen beobachtet wurde. Von diesen Ausnahmen, denen theoretisches Interesse zukommt, da sich von hieraus Einblicke in die Konstitution des Benzols eröffnen, soll eine an dieser Stelle behandelt werden. Nach einem früheren, damals nicht weiter erörterten Befunde[1]), absorbiert Dimethyl-o-toluidin, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2$, wesentlich weniger als Dimethylanilin; hebt man die Wirkung der Gruppe $N(CH_3)_2$ durch Salzbildung auf, so wird, wie Fig. 9 zeigt, das optische Verhalten normal: salzsaures Dimethylanilin absorbiert, wie zu erwarten, etwas schwächer, als das Chlorhydrat der homologen Base. Die damaligen Beobachtungen wurden durch neuere Versuche bestätigt und gleichzeitig ergänzt durch Messungen am isomeren p-Dimethyltoluidin, das wesentlich andere Absorptionsverhältnisse aufweist, als die Orthoverbindung, und optisch

*) Nach weiteren, hier nicht erwähnten Versuchen gehen von anderen Gruppen, wie OCH_3, OC_2H_6 und ähnlichen, analoge hypsochrome Effekte aus.

**) Von Interesse in bezug auf die theoretische Deutung des Hypsochromeffekts ist ferner der Nachweis, wie weit die konjugierten Doppelbindungen C=C-C=C mit C=C-C=O u. a. absorptiometrisch vergleichbar sind.

dem Dimethyl-anilin nahe steht. Die Absorptionskurven dieser Verbindungen sollen später gegeben werden, es genüge hier die Mitteilung der anfänglichen kontinuierlichen Absorption der drei Amine in 0,1-molarer alkoholischer Lösung bei verschiedenen Schichtdicken in rec. Å.

mm	$C_6H_5N(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$ p	$C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$ o
10	3053	2967	3160
6	3060	—	3175
4	3069	2972	3225
2,5	3078	3005	3251
1,0	3090	3053	3326

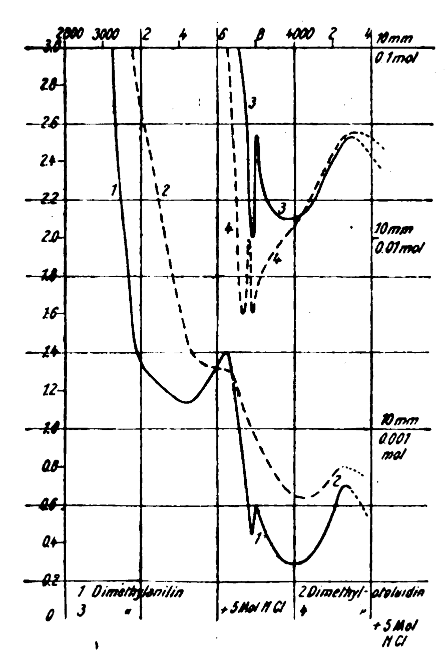


Fig. 9.

Aus der Tabelle ersieht man die wesentlich größere Durchlässigkeit des Dimethyl-o-toluidin im Vergleich zum Isomeren, sowie das normale Verhalten der p-Verbindung, bei der die Absorption des Dimethylanilins etwas nach Rot verschoben erscheint, was bei vielen Homologen in der Benzolreihe beobachtet wurde.

Auch diese sehr eigenartigen optischen Verhältnisse scheinen auf Grund der Starkschen Anschauungen einer Deutung fähig zu sein. Wie zuerst von Kauffmann[12]) in bestimmter Form geäußert wurde, bringt jede Substitution im Benzol eine Änderung dessen Zustandes mit sich, die im elektroatomistischen Sinne für vorliegenden Fall etwa folgender-

maßen beschrieben werden kann. Durch den Eintritt der sehr reaktionsfähigen Gruppe $N(CH_3)_2$ gehen ein oder mehrere „Benzollückenbindungen" in mehr oder weniger normale „olefinische Doppelbindungen" mit starker Streuung des Kraftlinienfeldes über, und es wird im Dimethylanilin ein entfernt ähnlicher Zustand geschaffen, wie in gewissen Äthylenverbindungen z. B. im aliphatischen Teile des Stilbenmoleküls. Die Wirkung der Methyle ist hier wie dort ähnlich und besteht in einer Verringerung der Streuung des Kraftlinienfeldes einer Äthylenbindung und damit verbundener Verschiebung der Absorption nach Ultraviolett.[13])

Die weitere Untersuchung hypsochromer und bathochromer Effekte bei ungesättigten Verbindungen hat weitergehendes Interesse; es erscheint nämlich möglich, auf Grund der Annahme verschiedener „Zustände" der Lückenbindungen und ihrer elektroatomistischen Deutung, gewisse Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe befriedigend zu erklären, die bisher durch andere Annahmen (Nebenvalenzäußerungen u. a.) nur unvollkommen gedeutet werden konnten. Auf diese Anwendungen der hier angedeuteten Prinzipien wird demnächst einzugehen sein.

Experimentelles und Methodisches.

Zunächst sei das Wichtigste über die verwendeten Präparate, sowie über die Bedingungen mitgeteilt, unter denen dieselben für die Absorptionsmessungen benutzt wurden.*) Die Zahlen in den eckigen Klammern geben die Konzentrationen (Mole pro Liter alkoholischer Lösung) und Schichtdicken an, für die die Grenzabsorptionen bestimmt wurden.

1. α-Methylstyrol, $C_6H_5C(CH_3):CH_2$, wurde nach Klages[14]) dargestellt; zur Messung (s. Fig. 1) gelangten drei verschiedene Präparate, deren letztes folgende Konstanten besaß: Siedepunkt 164—165° (754 mm). Brechungsexponent $n_D^{1?°} = 1{,}5377$, Dichte $d_{4°}^{1?°} = 0{,}9125$, daraus $M_D = 40{,}42$, was mit Messungen von v. Auwers und Eisenlohr[15]) übereinstimmt. Die Kurve Fig. 1 wurde aus folgenden Messungen ermittelt: [0,1 mol. 10—1 mm; 0,01 mol. 10—1 mol; 0,001 mol. 10—1 mm].

2. β-Methylstyrol wurde ebenfalls nach Klages[14]) bereitet, Siedepunkt 66—67 (12 mm) [wie die α-Verbindung].

3. Die Styrolkurve wurde mit Hilfe eines wiederholt fraktionierten Präparates ermittelt, in Übereinstimmung mit einer von Frl. Dr. Masling im hiesigen Institut ausgeführten Messung des Styrols, bei der auch die Lösungsmitteleinflüsse berücksichtigt wurden, und über die später zu berichten ist [wie die vorigen].

4. Stilben (s. Fig. 2) wurde nach Hell[16]) dargestellt [0,01 mol. 100—1 mm, 0,001 mol. 10—0,4 mm]. Die Messungen stimmen mit denen von Crymble, Stewart und Wright[17]), sowie von Stobbe und Ebert[18]) ungefähr überein. Wie die genannten Autoren finde ich den Kopf der Bande bei $1/\lambda = 3400$, im kurzwelligen Gebiete (> 3900) beobachten

*) Da es sich zum Teil um nicht sehr erhebliche Effekte handelt, wurde auf die Reinigung der Präparate großer Wert gelegt; die Messungen wurden in der Regel doppelt mit unabhängig voneinander dargestellten Präparaten ausgeführt; bisweilen standen mehr als zwei Proben zur Verfügung.



wir eine etwas größere Durchlässigkeit, als Stobbe und Ebert, was wahrscheinlich durch Lösungsmitteleinflüsse bedingt ist.

5. α-Methylstilben erhielt ich nach Hell bzw. Klages[19]). Für die optische Untersuchung kamen Präparate verschiedener Darstellung zur Verwendung, eines von diesen war aus dem Karbinol durch bloße Destillation erhalten; die Messungen ergaben das gleiche Resultat [0,01 mol. 100—1 mm; 0,001 mol. 10—0,8 mm].

6. Zu den Absorptionsmessungen des Dibenzyls verwendete ich ein reines Kahlbaumsches Präparat, das noch wiederholt umkristallisiert wurde. Nach meinen Beobachtungen besitzt der Kohlenwasserstoff mehrere schmale Banden.*) während Stobbe und Ebert[20]) eine weniger differenzierte Absorptionskurve (breites Band bei ca. 3900) angeben. Durchaus abweichend ist die Messung von Crymble, Stewart und Wright[21]), welche Dibenzyl wesentlich weniger durchlässig finden und wahrscheinlich mit einem sehr unreinem Präparate gearbeitet haben [0,01 mol. 100—1 mm].

7. Außer Dibenzyl I wurde noch Phenyl-benzyl-carbinol II auf Absorption untersucht, und es verdient hervorgehoben zu werden, daß beide Spektren äußerst große Ähnlichkeit aufweisen, ja fast identisch

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \qquad \text{II. } C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

sind; auch bei dem Karbinol waren die schmalen Banden in geringer Schichtdicke (15—4 mm 0,01 mol. alkoholischer Lösung) unverkennbar. In größeren Schichtdicken 100—20 mm 0,01 mol. scheint die anfängliche kontinuierliche Absorption beim Karbinol wenig, etwa 15 rec. Å., nach kürzeren Wellen verschoben zu sein. Der geringe optische Effekt des Hydroxyls in der Seitenkette aromatischer Verbindungen wurde schon früher beim Vergleich von Mandelsäure und Phenylessigsäure beobachtet.[22])

8. Phenylstilben, $(C_6H_5)_2C : CHC_6H_5$, wurde vom Karbinol, $(C_6H_5)_2C(OH)CH_2C_6H_5$, aus dargestellt[23]) (SP. 70—71°); für die Messungen standen zwei verschiedene Präparate zur Verfügung [100—1 mm 0,01 mol.; 10—0,8 mm 0,001 mol.].

9. Die Absorptionskurve der Zimtsäure (s. Fig. 4) stimmt mit der von Baly und Schaefer[24]) angegebenen überein; ich habe die Absorption auch über größere Schichtdicken verfolgt [100—1 mm 0,01 mol.; 10—0,4 mm 0,001 mol.].

10. Ein Präparat von β-Methylzimtsäure (SP. 98°) verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. G. Schröter, es wurde wie die nach Stoermer[25]) dargestellte

11. α-Methylzimtsäure (SP. 81°) unter folgenden Bedingungen untersucht [10—1 mm 0,01 mol.; 10—0,5 mm 0,001 mol.]:

12. α-Phenylzimtsäure (SP. 173—174°) wurde nach der Vorschrift von Oglialoro[26]) bereitet [100—1 mm 0,01 mol.; 10—0,2 mm 0,001 mol.].

*) Die genaue Angabe der Lage dieser schmalen Banden macht unter Anwendung der Hartleyschen Methode (Eisenbogenspektrum) Schwierigkeiten.

13. Zimtsäurephenylester (SP. 72°) erhielt ich aus dem Chlorid der Säure und Phenol [100—10 mm 0,01 mol.; 100—0,5 mm 0,001 mol.].

14. Zur Festlegung der Absorptionskurve des Phenols dienten mehrere sehr reine Präparate; die Messungen ergaben das gleiche Resultat, wie die von N. Waliaschko[27]). Bei dieser Gelegenheit sei auf einen interessanten Lösungsmitteleinfluß hingewiesen, der weiter verfolgt wird: Eine alkoholische Phenollösung zeigt wie die wäßrige ein breites Band bei etwa $1/\lambda$ 3660. Ein davon abweichendes Spektrum erhält man in Lösung von Petroläther (Hexan), die 0,01 mol. Lösung zeigt zwischen 3 und 0,5 mm mehrere schmale Banden zwischen 3580 und 3800 ($1/\lambda$). Auch der chloroformischen Lösung kommt ein wesentlich differenzierteres Absorptionsspektrum als der wäßrigen oder alkoholischen und teilweise Auflösung in Einzelbanden zu. Nun hat Purvis[28]) gezeigt, daß Phenol wie viele andere Benzolderivate in Dampfform ein äußerst bandenreiches Spektrum besitzt, der Zustand des Phenols in Hexanlösung steht somit dem dampfförmigen am nächsten; ähnliches ist u. a. bei Jod gefunden, nur daß hier in Lösung keine Aufteilung in Einzelbanden beobachtet wurde. Der spektrale Unterschied in wäßriger und alkoholischer Lösung einerseits, sowie in Hexan- und Chloroformlösung andererseits, steht offenbar mit der verschiedenen Fähigkeit des Phenols, Solvate zu bilden, in engster Beziehung, und es dürfte möglich sein, auf optischem Wege Aufschlüsse über die Solvatisierung derartiger Verbindungen zu erhalten.

15. Das in der Fig. 8 behandelte System Phenol + Salizylsäure*) wurde in zweierlei Weise auf Absorption untersucht: 1. als alkoholische Lösung des Gemisches der Stoffe, die sowohl in bezug auf Phenol, als auch Säure 0,01 molar war (Lösung A.); 2. wurden doppelt so konzentrierte Lösungen der einzelnen Stoffe hintereinander geschaltet (Lösungen B und C) und z. B. verglichen:

20 cm A mit (10 cm B + 10 cm C, hintereinander),
10 cm A mit (5 cm B + 5 cm C, hintereinander) usw.

Bis auf die unvermeidlichen Versuchsfehler erwiesen sich beide Lösungen als identisch, woraus auf eine weitgehende Unabhängigkeit der beiden Stoffe in Lösung zu schließen ist. Der optische Vergleich dieses Systems mit dem Salizylsäurephenylester ist schon im theoretischen Teile behandelt worden.[29])

Zu der letzten Kurventafel ist noch zu bemerken: Die Amine kamen unter folgenden Bedingungen zur Messung: 10—1 mm 0,1 mol.; 10—1 mm 01 mol.; 10—1 mm 0,0,001 mol. Die Chlorhydrate wurden nur in einer Konzentration [0,01 mol. 100—5 mm] mit einem Überschuß von vier Molen Chlorwasserstoff untersucht. Dimethylanilin ist früher von Baly[30]) mit ähnlichem Resultat gemessen; ob das Band bei 3780 tatsächlich existiert, bedarf noch genauer Nachprüfung; bei den salzsauren Salzen ist die Lage der maximalen Durchlässigkeit bei etwa 4300 schwer exakt festzulegen, wegen der unter den gewählten Bedingungen deutlich hervortretenden Eigenabsorption des Lösungsmittels.

---

*) Für beide Stoffe gilt das Beersche Gesetz.

Die Messungen der Absorptionsspektren wurden nach der bekannten Methode von Hartley-Baly ausgeführt, wobei der Eisenbogen in Ermangelung des kontinuierlichen Spektrums im Ultraviolett benutzt wurde. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen absoluter Alkohol. Die Messungen wurden bis etwa 0,23 μ fortgesetzt; in dieser Gegend und bei noch kürzeren Wellen wird die Bestimmung der Grenzabsorptionen durch verschiedene Umstände unsicher; in den obigen Figuren ist von etwa $1/\lambda = 4200$ ab der Verlauf der Kurven punktiert gezeichnet. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, den Einfluß des Lösungsmittels nach Möglichkeit gering zu machen*), deshalb kamen in der Regel konzentriertere Lösungen (0,1 bzw. 0,01 mol.) bei kürzeren Schichtdicken zur Verwendung mit Hilfe einer Vorrichtung, die Schichtdicken von 10—0,01 mm einzustellen gestattete, und die kurz beschrieben werde (Fig. 10). Der am vorderen

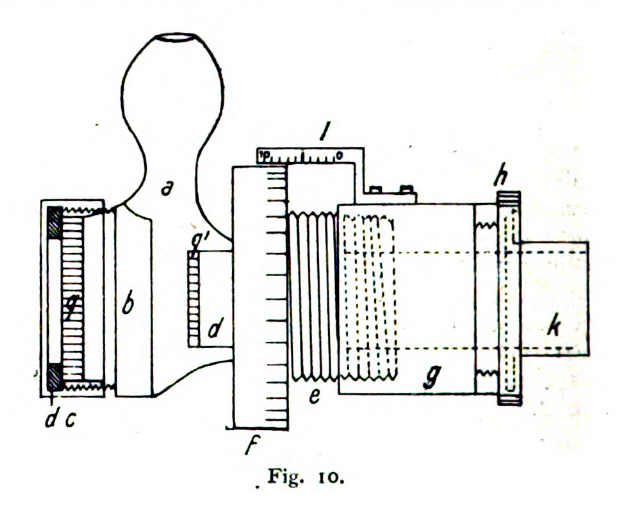


Fig. 10.

Ende abgeschliffene Glaskörper *a* mit trichterförmiger Erweiterung kann mittels der Fassung *b* und der Schraubenkappe *c* mit eingelegtem Gummiringe *d* mit einer planparallelen Quarzplatte *q* verschlossen werden; in diesem Körper läßt sich ein genau eingeschliffenes Glasrohr *d* bewegen, das mit einer Quarzplatte *q'* verkittet ist. Zur Messung der Schichtdicken ist *a* mit einer zweiten Verschraubung *e* versehen, die mit einer in 50 Teile geteilten Trommel *f* fest verbunden ist. Die Mutter der Schraube befindet sich innerhalb des Rohres *g*; auf diesem wird mittels einer bei *h* liegenden Schraube und eines herausnehmbar angebrachten federnden Ringes das innere Glasrohr *d* aufgeschraubt, das zu diesem Zwecke mit der Metallhülse *h* verkittet ist. *l* ist eine mit *g* verbundene Millimeterteilung; da die Ganghöhe der Schraube gerade 1 mm beträgt, lassen sich

*) Manche Spekulationen über die sog. Persistenz der Absorptionsbänder sind aus dem Grunde ganz illusorisch, weil bei Kurven verschiedener Beobachter die Stellen größter Durchlässigkeit je nach der Eigenabsorption des Lösungsmittels (Verwendung verschiedener Schichtdicken) verschieden gefunden werden.

direkt 0,02 mm ablesen; es würde kaum schwierig sein, die Genauigkeit zu vergrößern. Ein Vorzug des Gefäßes besteht darin, daß die Flüssigkeit nicht mit Gummi in Berührung kommt, daß die einzelnen Teile des Apparates leicht auseinander genommen werden können und deshalb die Reinigung desselben sehr einfach ist.*)

Literatur und Zusätze.

[1]) Ley und v. Engelhardt, Z. physik. Ch. **74**. 1.

[2]) Vgl. Berl. Ber. **50**. 243. Im Anschluß an diese Arbeit sind von H. Kauffmann ähnliche hypsochrome Effekte beschrieben worden. Berl. Ber. **50**. 630; vgl hierzu die Diskussion zwischen Kauffmann und Lifschitz, Berl. Ber. **50**. 906, 1623.

[3]) Vgl. u. a. Z. physik. Ch. **74**. 31.

[4]) Vgl. hierzu H. Ley, Farbe und Konstitution (1911), S. 101.

[5]) Stoermer, Lieb. Ann. **409**. 50.

[6]) Ley und v. Engelhardt, Z. physik. Ch. **74**. 45.

[7]) Stark, Steubing, Enklaar, Lipp, Jahrb. d. Rad. Elektron. **10**. 139.

[8]) Vgl. besonders v. Auwers, Berl. Ber. **44**. 3679. Die Diskussion der absorptiometrischen und refraktometrischen Anomalien soll später erfolgen. (Vergl. Berl. Ber. **51**. 1808; inzwischen erschienen).

[9]) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik (1915).

[10]) Diese Verhältnisse werden von Stark eingehend für zwei konjugierte Äthylenbindungen dargelegt; Atomdynamik, III, 150

[11]) Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. 3.

[12]) Valenzlehre, S. 497ff.

[13]) Auch hinsichtlich des chemischen Verhaltens nimmt Dimethyl-o-toluidin im Vergleich mit den Isomeren eine Sonderstellung ein, die teilweise auf Grund der entwickelten Anschauung verständlich scheint, s. hierzu u. a. P. Karrer, Berl. Ber. **48**. 1398 (1915).

[14]) Berl. Ber. **35**. 3506 (1902).

[15]) Journ. prakt. Ch. **82**. 89 (1910).

[16]) Berl. Ber. **37**. 453 (1904).

[17]) Berl. Ber. **43**. 1188 (1910).

[18]) Berl. Ber. **44**. 1289 (1911).

[19]) Berl. Ber. **37**. 457. 1450 (1904). Berl. Ber. **35**. 2648 (1902); vgl. Ley, Berl. Ber. **50**. 249 (1917).

[20]) Berl. Ber. **44**. 1289 (1911).

[21]) Berl. Ber. **43**. 1188 (1910).

[22]) Ley und v. Engelhardt, Z. physik. Ch. **70**. 57; vgl. J. Bielecki und V. Henri, Berl. Ber. **46**. 2596.

[23]) Berl. Ber. **37**. 1429.

[24]) Journ. Chem. Soc. Lond. **93**. 1812 (1908).

[25]) Lieb. Ann. **409**. 50.

[26]) Gazz. chim. ital. (1878) 429.

[27]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **45**. 1 (1913).

[28]) Journ. Chem. Soc. Lond. **103**. 1088.

[29]) Über derartige Differenzmessungen s. Byk, Z. physik. Ch. **61**. 1. **68**. 323; K. Schaefer, Z. wiss. Phot. **8**. 223.

[30]) Journ. Chem. Soc. Lond. **87**. 1342 (1905).

*) Das Absorptionsrohr wird von der Firma Schmidt & Haensch, Berlin S, geliefert.

(Eingegangen 19. Mai 1918.)

Abschwächung photographischer Platten mit Ferriammoniumsulfat.

Von

Dr. Hugo Krause.

Mit 1 Figur im Text.

Eisenoxydsalze sind schon mehrfach zur Abschwächung photographischer Platten vorgeschlagen worden, ohne dafür aber sonderlich Eingang gefunden zu haben, da mit ihrer Anwendung gewisse, anderen Abschwächern nicht anhaftende Übelstände verbunden waren. So läßt sich bei dem wohl zuerst von Eder vorgeschlagenen Ferrichlorid der Grad der Abschwächung während des Prozesses selbst schwer beurteilen, weil das entstehende Chlorsilber auf der Platte bleibt und erst nach seiner Entfernung die Wirkung des Abschwächers deutlich wird. Von anderen Eisenoxydsalzen sind die Doppeloxalate mit Alkalien, ferner Ferrisulfat und -nitrat gelegentlich benutzt worden; die öfter vorkommende Gelbfärbung und Verschleierung der Platte hat im Verein mit der nicht immer ganz einfachen Herstellung der Lösungen die weitere Anwendung dieser Salze verhindert. Mit Eisenalaunen, insbesondere mit dem recht beständigen, gut kristallisierenden und sehr leicht löslichen Ferriammoniumsulfat, scheinen bisher Abschwächungsversuche nicht gemacht worden zu sein. Verfasser hat nun bei bestimmter Arbeitsweise mit diesem Salz als Abschwächer seit längerer Zeit so gute Erfahrungen gemacht, daß er glaubt, das Verfahren auch weiteren Kreisen zugänglich machen zu können.

Eisenammoniumalaun, $NH_4Fe(SO_4)_2 + 12 H_2O$, wirkt in etwa $2^0/_0$iger. neutraler Lösung bei Zimmertemperatur nur langsam auf das Silber der Platte ein; arbeitet man bei etwa 25^0, geht der Angriff etwas rascher vor sich, ebenso bei Anwendung erheblich konzentrierterer, z. B. $10^0/_0$iger. Lösung. Die Reaktion wird aber durch Zusatz von etwas freier Schwefelsäure ganz ungemein beschleunigt, und da ein solcher Säurezusatz auch zur sicheren Vermeidung von Gelbschleier notwendig ist, kommt praktisch nur eine freie Schwefelsäure enthaltende Ferriammoniumsalzlösung in Betracht.

Versuche haben nun gezeigt, daß ein Gehalt von $0,5^0/_0$ der Lösung an freier Schwefelsäure genügend ist; eine Steigerung auf z. B. $2^0/_0$ hat nicht nur keinen nennenswerten Einfluß mehr auf die Geschwindigkeit der Abschwächung, sondern wirkt auch auf die Gradation der Platte in einer häufig unerwünschten Weise ein. Der Gehalt der Lösung an Ferriammoniumsulfat ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Gradation; $2^0/_0$ige Lösungen haben sich gut bewährt, so daß diese Konzentration wohl am ehesten zu empfehlen ist; stärkere Lösungen beschleunigen den Abschwächungsvorgang noch beträchtlich; eine $10^0/_0$ige Lösung mit $0,5^0/_0$ freier Schwefelsäure wirkt bereits so rasch, daß der Prozeß sich nicht mehr bequem verfolgen läßt. Mit einer Lösung, die 20 g kristallisiertes Ferriammoniumsulfat ($NH_4Fe(SO_4)_2 + 12 H_2O$) sowie 5 g freie Schwefelsäure im Liter enthält und die sozusagen unbegrenzt haltbar ist, wird man in praktisch vorkommenden Fällen in 2—4 Minuten die erforder-

liche Abschwächung erzielen. Nach raschem Abspülen unter der Wasserleitung legt man dann die Platte noch einige Minuten in 0,5%ige Schwefelsäure und wäscht dann mit Wasser kurze Zeit aus. Am besten ist es, zum Ansetzen der Lösung, wie auch für das nach der Abschwächung gebrauchte Schwefelsäurebad, destilliertes Wasser zu benutzen. Das Verfahren wird nämlich etwas umständlicher, wenn das Wasser, was bei natürlichem ja beinahe stets der Fall ist, Cl'-Ionen in irgend merklicher Menge enthält. Dann wirkt die mit solchem Wasser angesetzte Lösung natürlich auch wie eine Eisenchloridlösung von gleichem Chlorgehalt; allerdings bildet sich, wenn das Wasser nicht ganz abnorm stark chlorhaltig ist, das Chlorsilber hauptsächlich in der Lösung, und die Beurteilung der Abschwächung wird nicht gehindert; doch verbleiben Spuren von Chlorsilber auch in der Gelatineschicht. Die Platte muß daher, nachdem man sie aus dem schwefelsäurehaltigen Bade entfernt und kurz abgespült hat, einige Minuten lang in Fixiernatronlösung gelegt und kann dann erst ausgewaschen werden. Diese Komplikation wird durch Benutzung destillierten Wassers vermieden. Jedoch beeinflußt ein Cl'-Gehalt nicht merkbar die Gradation der Abschwächung, wie es nach den bekannten Arbeiten von Stenger und Heller[1]) beim Ammonpersulfat der Fall ist. Auch die Temperatur wirkt in dem Bereich von 10—25° nicht auf die Gradation, die wärmere Lösung arbeitet nur etwas rascher.

Die Chemie des Abschwächungsvorgangs mit Ferriammonsulfat erscheint zunächst recht einfach. Es handelt sich offenbar um die bekannte, meist in der Richtung von rechts nach links angewandte Reaktion:

$$Fe^{\cdots} + Ag \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot}.$$

Läßt man jedoch eine Cl'-freie neutrale Ferriammonsulfatlösung oder auch eine mit verdünnter Natronlauge bis zum Auftreten eines eben bleibenden Niederschlages versetzte, salpetersäurefreie Ferrisulfatlösung auf das Silber der Platte wirken, wäscht dann mit destilliertem Wasser so lange aus, bis die anfänglich deutliche Silberreaktion nach einstündigem Stehen des Waschwassers über der Platte fast verschwunden ist, und legt hierauf die Platte in 0,5%ige Schwefelsäure, so gibt diese nach kurzer Zeit wieder eine verhältnismäßig starke Silberreaktion, während eine nicht mit Eisenoxydsalz behandelte Platte kein Silber an eine so verdünnte Schwefelsäure abgibt. Dies beweist, daß sich auf der Platte eine wasserunlösliche Silberverbindung unter der Einwirkung des Ferrisalzes gebildet hat, was die langsame Wirkung des neutralen Abschwächers erklärt. Diese Silberverbindung wird aber von verdünnter Schwefelsäure leicht gelöst, daher die starke Beschleunigung des Abschwächungsvorganges durch die Säure; da nur verhältnismäßig geringe Mengen unlöslicher Silberverbindung in Frage kommen — auch in neutraler Lösung geht ein großer Teil des angegriffenen Silbers in lösliches Sulfat über — genügt auch schon ein geringer Säurezusatz zur Abschwächerlösung, und eine Vermehrung der Säure beschleunigt dann, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Abschwächung nicht mehr nennenswert. Die in verdünnter Schwefelsäure leicht lösliche Silberverbindung dürfte wohl Silber-

oxyd sein, worauf auch der Umstand hindeutet, daß beim Auswaschen der Platte die Silberreaktion nicht völlig verschwindet. Die Bildung des Oxyds ließe sich auch ungezwungen nach der Gleichung:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + OH' + Ag = Fe^{\cdot\cdot} + AgOH$$

verstehen.

Die Wirkung des Ferriammonsalzabschwächers ist gleich zuverlässig, ob es sich um frische oder alte Platten handelt und ob diese feucht oder trocken in die Abschwächerlösung gebracht werden. Eine Härtung der Gelatineschicht verlängert lediglich die zur Abschwächung erforderliche Zeit.

Hinsichtlich der Wirkungsweise des neuen Abschwächers im Vergleich zu anderen kann gesagt werden, daß er in der vorhin angegebenen Zusammensetzung fast rein proportional angreift. Um dies messend feststellen zu können, wurde das nachstehend beschriebene, von dem bisher üblichen einigermaßen abweichende Verfahren eingeschlagen, das bei einfachster Ausführung hinreichend genaue Ergebnisse liefert. Im Prinzip lehnt es sich an das v. Hüblsche Verfahren[2]) zur Feststellung der Gradation von Silberpapieren an. Es wurden Skalenplatten hergestellt, diese abgeschwächt, die Schwärzungsstufen der ursprünglichen und der abgeschwächten Platte auf den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen und dadurch eine „Abschwächungskurve“ konstruiert. Von der graphischen Darstellung der Abschwächung nach Schuller[3]) und nach Luther[4]) weicht die hier benutzte erkennbar ab; vielleicht wird man aber die hier gegebene Darstellung als besonders anschaulich für die verschiedenen Abschwächertypen finden. Die Herstellung der Skalenplatten geschah durch Belichten hinter einem achtteiligen Papierskalenphotometer; da aber die entwickelten Schwärzen der Platte keineswegs in geometrischer Reihe abnehmen wie die Lichtdurchlässigkeit durch die einzelnen Streifen des Photometers, mußte für die graphische Darstellung eine Auswertung der verschiedenen Schwärzungsstreifen vorgenommen werden. Zunächst wurde die Schwärzung des hellsten Streifens gleich 1 gesetzt und darauf die Schwärzung aller anderen Streifen bezogen. Zur Auswertung wurde nun die Platte senkrecht zu den Streifen durchschnitten und durch Übereinanderlegen hellerer Streifen annähernd gleiche Schwärzungen mit den einfachen dunkleren Streifen hergestellt. Die Vergleichung geschah von der Glasseite her gegen eine helle Lichtquelle (Auerlampe). Geringe Unterschiede in den zum Vergleich kommenden Schwärzungen wurden geschätzt. Wegen der geringeren Homogenität der Schwärzung in den schwächer gedeckten Streifen im Vergleich zu den stärker gedeckten ist das Verfahren nicht frei von Unsicherheit; immerhin dürften die Schätzungsfehler 0,2—0,3 Einheiten nicht übersteigen, was für die spätere Festlegung der Kurve nicht mehr von wesentlichem Einfluß ist. Nachdem so die Gradation der unabgeschwächten Platte zahlenmäßig festgelegt war, wurde die eine Hälfte abgeschwächt, dann auch diese halbe Platte wieder senkrecht zu den Skalenstreifen durchschnitten, die Schwärzen der abgeschwächten Platte mit denen der unabgeschwächten verglichen und auf die Einheitsschwärzung der unabgeschwächten Platte bezogen. Ein praktisches Beispiel möge das Verfahren noch erläutern.

A. Unabgeschwächte Platte: Skalenstreifen (*Sk*) 1 = 1. — *Sk* 1 + *Sk* 1 erheblich schwächer gedeckt als *Sk* 2, folglich geschätzt *Sk* 2 = 2,5. — *Sk* 1 + *Sk* 2 deutlich schwächer als *Sk* 3, folglich *Sk* 3 = 3,8. — *Sk* 3 + *Sk* 1 nicht ganz gleich *Sk* 4, also *Sk* 4 = 4,9. — *Sk* 1 + *Sk* 4 = *Sk* 5 = 5,9. — *Sk* 1 + *Sk* 5 eben stärker als *Sk* 6, also *Sk* 6 = 6,8. — *Sk* 6 + *Sk* 1 merkbar stärker als *Sk* 7, folglich *Sk* 7 = 7,6 —. *Sk* 7 + *Sk* 1 deutlich stärker als *Sk* 8, daher *Sk* 8 = 8,3.

B. Dieselbe Platte, abgeschwächt (ihre Skalenziffern sind durch ′ bezeichnet). *Sk* 1′ + *Sk* 1′ = *Sk* 1, also *Sk* 1′ = 0,5. — *Sk* 2′ + *Sk* 1 = *Sk* 2, daher *Sk* 2′ = 1,5. — *Sk* 3′ = *Sk* 2 = 2,5. — *Sk* 4′ nicht ganz gleich *Sk* 3, also *Sk* 4′ = 3,7. — *Sk* 5′ + *Sk* 1′ etwas stärker als *Sk* 4, also *Sk* 5′ = 4,6. — *Sk* 6′ = *Sk* 4 + *Sk* 1′ = 5,4. — *Sk* 7′ + *Sk* 1′ = *Sk* 6, folglich *Sk* 7′ = 6,3. — *Sk* 8′ = *Sk* 5 + *Sk* 1 = 6,0.

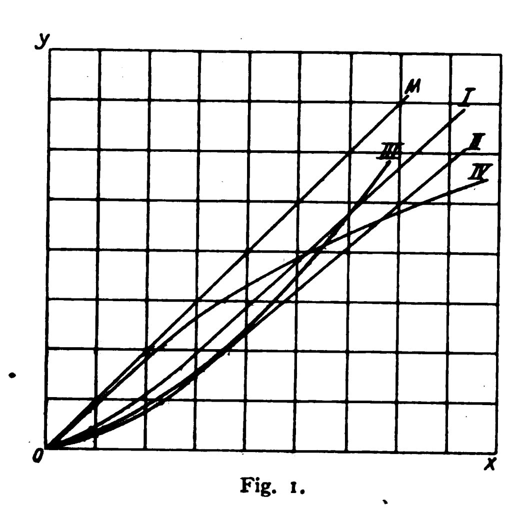


Fig. 1.

Die Werte der unabgeschwächten Platte wurden auf der *X*-, die der abgeschwächten auf der *Y*-Achse abgetragen; auf diese Weise sind die in nachstehender Figur gezeichneten Abschwächungskurven erhalten worden; zu den Untersuchungen wurden Platten ausgewählt, die im unabgeschwächten Zustand gegeneinander keine größeren Unterschiede in der Gradation aufwiesen. Die Platten waren mit Brenzkatechin entwickelt und im sauren Fixierbad 15 Minuten lang fixiert worden. Der Grad der Abschwächung entsprach dem für praktisch vorkommende Fälle üblichen.

O I stellt die Abschwächungskurve für eine Lösung von 4 g krist. Ferriammoniumsulfat + 1 g konz. Schwefelsäure in dest. Wasser zu 200 ccm Flüssigkeit dar, also für die vorhin empfohlene Zusammensetzung des Abschwächers. *O* II gilt für die Lösung 4 g Ferriammonsulfat + 4 g konz. Schwefelsäure mit dest. Wasser zu 200 ccm Lösung. Die beiden Abschwächungsversuche wurden an Teilen einer und derselben Platte vorgenommen. *O* III ist die Kurve für den Farmerschen

Abschwächer, 0,5 g Ferricyankalium + 10 g Natriumthiosulfat mit dest. Wasser zu 200 ccm Lösung. *O* IV endlich ist die Persulfatkurve; es wurden 4 g fast neutrales Ammoniumpersulfat + 0,5 g konz. Schwefelsäure + 0,04 g Chlorkalium mit dest. Wasser zu 200 ccm gelöst. Absichtlich kamen verhältnismäßig sehr große Mengen Abschwächerlösung auf halbe oder noch kleinere Teile von 9 × 12 cm-Platten zur Anwendung, um merkliche Konzentrationsänderungen während der Abschwächung zu vermeiden; aus dem gleichen Grund wurden die einwirkenden Lösungen in unausgesetzt lebhafter Bewegung gehalten.

Zur besseren Kennzeichnung der Lage der Abschwächungskurven ist in der Figur noch die Linie OM eingezeichnet, die gleichen Werten von x und y entspricht. Sie stellt also gewissermaßen die Kurve für die Abschwächung 0 dar und bildet, da für sie nach den gemachten Voraussetzungen $\operatorname{tg} \alpha = 1$ ist ($\alpha = \sphericalangle XOM$), mit den Achsen den Winkel 45°. Die einer tatsächlichen Abschwächung entsprechenden Kurven müssen, wie ohne weiteres ersichtlich, alle in dem Raum XOM verlaufen; bei rein proportionaler Abschwächung ist das Verhältnis von $y : x$ konstant; die einer solchen Abschwächung entsprechenden Kurven haben alle die allgemeine Gleichung:

$$y = mx ;$$

es sind gerade Linien durch den Nullpunkt und je nach der Stärke der Abschwächung nimmt m von 1 bis 0 hin ab; für m gilt noch die bekannte Beziehung:

$$\operatorname{tg} \alpha = m , \tag{1}$$

wo α wieder der Winkel ist, den die die Abschwächungskurve bildende Gerade mit der positiven Richtung der X-Achse einschließt.

Der eben behandelte ist natürlich nur ein idealer Grenzfall; im allgemeinen wird man mehr oder minder gekrümmte Linien als Abschwächungskurven erhalten; wäre dann die Gleichung einer solchen Kurve etwa in der Form $F(x, y) = 0$ bekannt, dann besteht wieder die der Gleichung (1) entsprechende Beziehung:

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{\partial F(x, y)}{\partial x} : \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} . \tag{2}$$

Für den Fall rein proportionaler Abschwächung wird:

$$F(x, y) = mx - y ,$$

woraus sich nach (2) ohne weiteres die Gleichung (1) ergibt.

Bei subtraktiver Abschwächung werden die den niederen Werten von x entsprechenden Werte von y verhältnismäßig stärker verringert als die höheren Werten von x entsprechenden; y wächst also stärker an als x und die Abschwächungskurve wird nach oben konkav. Für superproportionale Abschwächung gilt das entgegengesetzte und die Kurve muß daher nach oben konvex ausfallen. Das Diagramm veranschaulicht dies ganz deutlich für die mit Farmerschem und mit Persulfatabschwächer erhaltenen Kurven *O* III und *O* IV. Dagegen verlaufen die Ferriammonsalzkurven größtenteils fast geradlinig, wie es für die proportionale

Abschwächung kennzeichnend ist; nur für die geringsten Schwärzungen ist eine subtraktive Wirkung namentlich bei dem stärker schwefelsauren Abschwächer festzustellen. Dessen Kurve *O* II fällt anfangs mit der des Farmerschen Abschwächers *O* III (über *O* II) fast zusammen.

Zusammenfassung.

1. Ferriammoniumsulfat wirkt auf photographische Platten als Abschwächer; in neutraler Lösung tritt die Wirkung langsam, in schwach saurer ziemlich rasch ein.

2. Temperatur, Konzentration, sowie ein geringer Cl′-Gehalt der Ferriammonsalzlösung sind ohne erheblichen Einfluß auf die Gradation der abgeschwächten Platte.

3. Die neutrale Lösung des Ferriammonsalzes führt das Silber der Platte teils in lösliches Silbersulfat, teils in eine fast wasserunlösliche Verbindung (Silberoxyd?) über; die Bildung der letzteren wird beim Arbeiten mit einer etwas freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung vermieden, wodurch sich die viel raschere Wirkung der schwach sauren Lösung teilweise erklärt.

4. Durch eine graphische Darstellung läßt sich zeigen, daß die abschwächende Wirkung der schwach sauren Ferriammonsalzlösung eine fast rein proportionale ist.

Literatur.

[1]) Siehe z. B. die zusammenfassende Abhandlung in Ztschr. f. wiss. Phot. **12.** 309 (1913).

[2]) Eders Jahrbuch 1897. 368.

[3]) Photogr. Rundschau **24.** 113 (1910).

[4]) Photogr. Rundschau **24.** 165 (1910)

Dresden, im April 1918.

(Eingegangen 4. April 1918)

Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste.

Von

Dr. Ad. Hnatek.

Unter diesem Titel gibt R. E. Liesegang in Bd. XVII, S. 142. dieser Zeitschrift einige Bemerkungen zu meiner gleichnamigen, in Bd. XVI erschienenen Arbeit. Es sei mir hier verstattet, auf diese Bemerkungen etwas näher einzugehen.

Zunächst beantwortet sich Liesegangs Frage, ob ich im Falle starker kurzer Belichtung immer genügend lange entwickelt habe, um dabei bis zur Glasseite der Platte durchzudringen, in den einleitenden Sätzen meiner Arbeit von selbst. Meine Arbeit war ja zu dem Zweck unternommen worden. „um selbst einen Anhalt über die obwaltenden Verhältnisse für eigene photometrische Untersuchungen zu gewinnen“. Jeder Photometriker wird es aber unter allen Umständen vermeiden, die zu schätzenden Schwärzungen allzu weit zu treiben, da sowohl ganz schwache wie allzu starke Schwärzungen erfahrungsgemäß im Mikrophotometer viel unsicherer eingeschätzt werden als normale Mittelschwärzungen. Mit Rücksicht auf die durch den erwähnten Zweck meiner Arbeit von selbst gezogenen Grenzen bestand also für mich als Photometriker keine Notwendigkeit, die Entwicklung bis zu dem von Liesegang gewünschten Ende zu treiben. Es bedeutet bereits eine wesentliche Erweiterung dieser Grenzen und ein Entgegenkommen meinerseits dem Phototechniker gegenüber, den lediglich die obwaltenden Umstände ohne Rücksicht auf deren photometrischen Wert interessieren, wenn ich die Entwicklung (siehe S. 327 meiner Arbeit) bei der in Betracht kommenden Serie 242—250 so weit getrieben habe, daß die erzielten Schwärzungen in der Aufsicht überhaupt nicht mehr beurteilt werden konnten.

Daß aus der „Relieftheorie“ einige weitere Ergebnisse über die Unterschiede zwischen starker, kurzer und schwacher, langer Belichtung erklärlich sind, ist mir nicht entgangen.

Da ich aber diese nur ganz nebenbei mitgewonnenen Tatsachen mit Rücksicht auf die Kürze der Aufnahmeserie für zu wenig gesichert hielt, um sie als Beweis für die Richtigkeit einer Theorie oder das Gegenteil zu führen, habe ich mich dabei nicht länger aufgehalten. Sicher ist auch, daß die Schichtdicke in allen Fällen stark mitspielt, ebenso, daß die Beurteilung in der Aufsicht von der Färbung des Silberkorns stark abhängt, obwohl man in letzterem Falle durch schwache Tönung des untergelegten weißen Papieres wohl einigermaßen Besserung schaffen kann.

Nach all dem besteht also zwischen Liesegang und mir bis hierher eigentlich kein Gegensatz, und ich komme damit zum Schluß meines Artikels, der mir den Vorwurf bringt, ich hätte Huggins' Versuchen, dem es im Jahre 1882 gelungen ist, einen besonders hellen Koronastrahl auf Chlorsilbergelatineplatten — in meiner Arbeit heißt es versehent-

lich „Chlorsilberpapier" — zu photographieren, doch zu geringen Wert beigelegt. Diesen Vorwurf kann ich weder als Astronom, noch als Photograph quittieren, obwohl ich ihn eigentlich selbst veranlaßt habe. In meiner speziell den astronomischen Fachkollegen zugedachten Arbeit habe ich es eben unterlassen, die bezügliche Literatur zu erwähnen und eingehender zu besprechen, eine Unterlassung, die mit Rücksicht auf den größeren photographischen Leserkreis dieser Zeitschrift und die für den Nichtastronomen bestehenden Schwierigkeiten in der Beschaffung der ziemlich ausgedehnten, aber in astronomischen Fachblättern verstreuten Koronaliteratur besser unterblieben wäre. Ich hole dieses Versäumnis nun hier nach.

Zunächst berichten da die „Monthly notices of the Royal astron. Society", XXVIII, S. 88, und XXIX, S. 4, von Huggins' ergebnislosen Versuchen, Protuberanzen mit Hilfe gefärbter Gläser zu sehen. Das Fehlschlagen dieser Versuche erklärt sich jedenfalls leicht aus der starken Überstrahlung durch das helle Sonnenlicht und, da die Protuberanzen bekanntlich ein Spektrum aus hellen Linien (H, Ca, Na usw.) zeigen, auch daraus, daß die verwendeten Filter jedenfalls nicht imstande waren, das damit zu verwendende ganz schmale Spektralgebiet genügend abzusondern. Übrigens lassen sich im Protuberanzenspektroskop die Protuberanzen jederzeit bei durch die stärkere Dispersion auseinandergezogenem, also nur abgedämpftem, nicht abgeblendetem Sonnenspektrum im Lichte der verwendeten Linie leicht beobachten.

Hatte es sich bei diesen Vorversuchen jedenfalls um das visuelle Spektralgebiet gehandelt, so berichtet Huggins in „Nature", XXVII, S. 199, dann von weiteren Versuchen, den blauen Teil des Spektrums mit Hilfe der Photographie zu verwenden. Hier sowie später bei den Versuchen zur Photographie der Korona wurde ein auf 2 Zoll abgeblendeter Spiegel von $3^1/_2$ Fuß Brennweite benutzt. Über das verwendete Filter sagt Huggins a. a. O.:

„There is a violet (pot) glass made, wich practically does this. I had a number of pieces of this glass, ground and polished on the surfaces. Three or four of these could be used together, castor oil being placed between the pieces to diminish the reflection of light at their surfaces. Some inconvenience was found from small imperfections within the glass.

In my later experiments I used a strong and newly made solution of potassic permanganate in a glass cell with carefully polished sides.

Gelatine plates were used, wich were backed with a solution of asphaltum in benzole."

Mit diesem Instrumentarium erzielte Huggins im Jahre 1882 in der Zeit von Ende Mai bis Ende September eine Reihe von Aufnahmen, von denen 20 Platten koronaähnliche Spuren rund um die Sonne zeigten. Dabei gaben Platten mit längerer Belichtungsdauer sowohl Sonne als „Korona" umgekehrt, solarisiert! Das Sonnenbild war also bei diesen Versuchen noch nicht durch eine runde Scheibe abgedeckt worden. Häufiger Filterwechsel und Aufnahmen an verschiedenen Stellen des Gesichtsfeldes sollten die Realität des Photographierten erweisen. Huggins selbst vergleicht seine Platten mit den Aufnahmen während der

totalen Sonnenfinsternis vom 17. Mai 1882, die Abney in Ägypten erhalten hatte, und findet „große Ähnlichkeiten". Er sagt darüber ebendort wörtlich:

„There remains little doubt that by the method described in this paper under better conditions of climate, and especially at considerable elevations the corona may be succesfully photographed from day to day with a definiteness, wich could allow of the study of the changes, wich are doubtlessly always going on in it. . . . There might be some advantage in intercepting the direct light of the sun itself by placing an opaque disk of the size of the suns image upon the front surface of the absorptive screen. . . . There might be some advantages in supplementing the photographic records by direct eye-observations."

Ebenso vorsichtig äußern sich auch andere Astronomen, welche Huggins' Platten gesehen hatten; so z. B. Stokes (ebendort): „The appearance is certainly very corona-like, and I am disposed to think it probable, that it is really due to the corona."

Für ganz sicher halten also weder Huggins selbst noch seine Fachkollegen die Sache; es ist ihnen allen lediglich „wenig zweifelhaft" oder „sehr wahrscheinlich", daß hier wirklich Koronaspuren vorliegen und man ist „geneigt", dies anzunehmen.

Seither haben nun die Untersuchungen an der Korona ganz wesentliche Fortschritte gemacht, Messungen der Koronahelligkeit, so eingehend, als dies bei der Seltenheit totaler Sonnenfinsternisse nur überhaupt möglich ist, sind angestellt worden, und sie haben durchwegs übereinstimmend dargetan, daß die Flächenhelligkeit der Korona nur selten den von mir untergelegten Höchstwert von $^1/_{500}$ der Helligkeit des Himmelsgrundes erreicht und noch viel seltener um ein Geringes übertrifft. Wesentlich hellere Objekte, wie die Protuberanzen nach der gleichen Methode festzuhalten, ist Huggins, wie er selbst sagt, nicht gelungen, bei dem viel lichtschwächeren Gebilde, der Korona, sollte das dann so leicht und sicher möglich gewesen sein? Und wie ließe sich das weiter vereinbaren mit der Tatsache, daß alle späteren Versuche anderer Astrophysiker trotz der mittlerweile erzielten Fortschritte in der photographischen Technik so ausnahmslos und gründlich fehlgeschlagen haben?

Auch Hale hat später an der Wende des Jahrhunderts ähnliche Versuche angestellt unter dem reinen Himmel Siziliens und auf der Höhe des Ätnagipfels, teilweise mit Benutzung spezieller Strahlungsarten und am Spektroheliographen, einem Instrument, das Protuberanzen bekanntlich jederzeit sicher aufzunehmen gestattet, teilweise unter Verwendung des Bolometers, um wenigstens die Gesamtstrahlung der Sonnenkorona nachzuweisen, — erfolglos!

Von 1910 ab habe ich übrigens ungefähr sechs Jahre hindurch selbst noch weit über 1000 Aufnahmen ausgeführt, bei abgedecktem Sonnenbild und mit verschiedenen Filtern, aber wieder vergeblich! Mehr als einmal war ich anfangs der Meinung, solche Spuren — und sie waren immer recht koronaähnlich — photographiert zu haben, aber stets ließ sich dann irgendwie, sei es durch Drehen des Filters, durch Umlegen des Fernrohrs, oder anderswie nachweisen, daß eben anderweitige Kleinig-

keiten mitgespielt und die „Koronaspuren" vorgetäuscht hatten. Und als schließlich in meinem Aufnahmeapparat alle diese Fehler nach und nach beseitigt waren, das Filter bei der Aufnahme gar in Rotation gehalten wurde, da war es auch mit den „Koronaspuren" gänzlich vorbei!

Alle diese Versuche haben natürlich meine Meinung, daß auch bei Huggins' Aufnahmen anderweitige Umstände mitgewirkt hatten — auch Luftschlieren, wie sie in der Nähe der Sonnenscheibe ja besonders häufig auftreten, geben nach meinen Erfahrungen koronaähnliche Zeichnungen —, nur sehr verstärkt. Freilich konnten meine eigenen Versuche noch nicht weiter bekannt sein, da sie aus verschiedenen Gründen noch nicht publiziert worden sind. Wenn ich ihrer schon hier Erwähnung getan habe, so geschah das eben zu dem Zwecke, um zu zeigen, daß mein von Liesegang angefochtenes Urteil doch auf recht sicherer Grundlage ruht. Man wird eben astrophotographische Fragen nie allein vom Standpunkt des Photographen aus betrachten dürfen, auch der Astronom hat hier zum mindesten das gleiche Recht, mitzureden und auf Grund seiner wissenschaftlichen Erfahrung zu urteilen.

Den hier gegebenen Ausführungen zufolge habe ich natürlich keine Veranlassung, meinen in der Koronafrage eingenommenen Standpunkt irgendwie abzuändern. Sollte es Huggins im Jahre 1882 wirklich gelungen sein, Spuren eines ganz besonders hellen Koronastrahls zu photographieren — nach meinen eigenen, hier erwähnten Versuchen halte ich sogar das nicht einmal für so ganz sicher —, so beweist das nur die ohnedies bekannte Tatsache, daß einzelne Koronastrahlen, wenn auch höchst selten, so doch hin und wieder, so hell werden, daß der minimale photographisch wiedergebbare Helligkeitskontrast dann eben erreicht wird. Eine Förderung unserer Kenntnisse von der Korona ist aber von solchen Ausnahmserfolgen natürlich nicht zu erwarten, ihr Wert bleibt akademisch, und man bleibt für das Studium der Sonnenkorona nach wie vor auf die Beobachtungen während totaler Sonnenfinsternisse angewiesen.

Man lese übrigens zum Überfluß noch nach, was Scheiner in seiner „Populären Astrophysik" und Müller in seiner „Photometrie der Gestirne" über die Angelegenheit sagen, und man wird dann zugeben, daß ich mich mit meiner Meinung gewiß nur in guter astronomischer Gesellschaft befinde, wie denn auch natürlich: Es ist ja nicht meine Meinung allein, sondern die der ganzen astronomischen Fachkreise.

(Eingegangen am 7. Juli 1918.)

Über die Gesetzmäßigkeit zweiter Art in den Linienspektren.

Von

J. E. Paulson.

In den Linienspektren der Elemente gibt es, wie bekannt zwei ganz verschiedene Arten von Gesetzmäßigkeiten, die Serien und die Wellenzahlensysteme, welche Kayser die Gesetzmäßigkeit zweiter Art zu nennen pflegt. Die letztere ist — so viel man gegenwärtig beurteilen kann — vorzugsweise eigentümlich für die Spektren, in den es nicht gelungen ist, Serien aufzufinden. Sie besteht darin, daß eine Anzahl der Spektrallinien sich in einem System unterbringen läßt, wobei die Schwingungsdifferenzen entsprechender Linien stets die gleichen sind. Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß sogar alle Linien eines Spektrums auf diese Weise geordnet werden können, wenn man nur die ganze Anzahl beobachten und ausmessen könnte, was natürlich unmöglich ist. Im Vergleich mit den Serien ist die Erscheinung wenig untersucht, was in der zeitraubenden und oft erfolglosen Arbeit, die auf solche Untersuchungen verwendet werden muß, seine Erklärung findet. Da eine Berechnung aller vorkommenden Wellenzahlendifferenzen eines linienreichen Spektrums praktisch unausführbar ist, muß der erste Schritt im Aufsuchen von Paaren gleicher Differenzen bestehen. Diese dienen später als Mittel zur Entdeckung zusammengehöriger Gruppen von Linien, welche das fragliche Wellenzahlensystem bilden. In meiner Erstlingsarbeit[1]) habe ich einen Versuch gemacht, eine Zusammenstellung solcher geeigneten Paare für eine große Anzahl Spektren zu geben. Weil meine damalige Untersuchung nur die stärksten Linien umfaßt hat und nicht selten ungenaue Messungen zugrunde gelegt werden mußten, ist es in keiner Hinsicht überraschend, daß ich mich manchmal geirrt habe und viele Linien als Paare gerechnet, die weitere Untersuchungen oder genauere Messungen nicht bestätigt haben. Für Lanthan habe ich selbst darauf aufmerksam gemacht in einer später veröffentlichten Schrift[2]) über dessen Spektrum. Das gleiche Verhältnis liegt auch in anderen Fällen vor, wie einige Schüler[3]) Kaysers nicht zu erwähnen versäumen. Ich betrachte aber dies als nebensächlich im Vergleich mit allen Fällen, wenn ich die Richtigkeit meiner Paare festgestellt und sie bei Aufstellen größerer Wellenzahlensysteme mit Erfolg benutzt habe, so z. B. hinsichtlich der Spektren von Gadolinium, Scandium, Yttrium, Niobium und Nickel. Als richtig halte ich noch meine Angaben für Germanium, Europium und Lutetium (die Differenzen 1764 und 639 setzen sich zu einem fünfmal wiederholenden Triplet zusammen, wie sich später ergeben hat). Für Eisen, Thulium, Samarium, Phosphor und Brom habe ich auch die Richtigkeit gewisser meiner vorläufigen Angaben bestätigen können. Dagegen halte ich meine Anordnung der Titanlinien für fehlerhaft. Alle übrigen Ergebnisse müssen zuerst geprüft werden, bevor irgendein Urteil ausgesprochen werden kann.

Im folgenden will ich zuerst eine kurze Übersicht über alle Spektren geben, welche bisher auf die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit mit einigermaßen gutem Erfolg geprüft worden sind. Die ältesten Untersuchungen rühren von Kayser[4]) her und umfassen die Spektren von Zinn, Blei, Arsen, Wismut, Platin, Palladium und Ruthenium. Da die Spektren entweder verhältnismäßig linienarm sind oder auch wie bezüglich der drei letzteren Spektren die Untersuchung nur eine Auswahl der Linien umfaßt hat, sind die in jedem Spektrum geordneten Linien ziemlich klein. Es ist zu erwähnen, daß van Lohuizen[5]) glaubt Bruchstücke von Serien in den gesetzmäßig gelagerten Linien in Zinn und Antimon zu finden. Den besten Erfolg hat unbestreitbar Rydberg[6]) mit dem roten Argonspektrum erzielt. Es ist ihm nämlich gelungen, sogar alle Linien im kurzwelligen Bereich des Spektrums zu ordnen. Einige Linien im roten Teil sind später von mir[7]) hinzugefügt. Snyder[8]) gibt an das bisher größte bekannte Wellenzahlensystem im Rhodiumspektrum, gewonnen durch Berechnung aller vorkommenden Differenzen. Jack[9]) stellte ein kleines System für Wolfram zusammen, dessen Linien außerdem identische magnetische Aufspaltungen haben sollten. Es ist wahrscheinlich falsch. Von mir liegen ausführliche Untersuchungen vor von den folgenden Spektren: Yttrium[10]), Skandium[11]), Gadolinium[12]), Ruthenium[13]), Niobium[14]) Nickel[15]), Lanthan[16]) Platin[17]) und Palladium[18]). Das größte System besitzt Ruthenium, in dessen Spektrum es mir gelungen ist, 639 Linien als gesetzmäßig gelagert festzustellen. Diese Zahl läßt sich sicher erheblich vermehren durch Benutzen einer vollständigeren Tabelle der Rutheniumlinien, als die mir zur Verfügung stehende, die Kaysers Handbuch entnommen war, wo viele Linien fortgelassen sind. Der geringfügigste Erfolg wurde mit dem blauen Argonspektrum[19]) erhalten, in dem nur eine Gruppe von 5 Linien, die sich neunmal wiederholt, entdeckt wurde. Zum System des roten Spektrums ließ sich keine Beziehung feststellen. Als gut erkannt in dieser Hinsicht muß auch das noch unvollkommen beobachtete Germaniumspektrum[20]) betrachtet werden, dessen starke Linien sich alle mit einer Ausnahme in drei vollständige und zwei unvollständige Tripletten ordnen lassen. Vielleicht liegen hier Anfänge von Serien vor, wie auch bei Europium[21]) und Thulium[22]), in deren Spektren nur Paare und nicht wie gewöhnlich Gruppen von mehreren Linien auftreten. Endlich ist ein Beitrag von Lewis[23]) zu nennen. Er liefert ein System dieser Art im Kryptonspektrum. Die Schwankungen der Wellenzahlendifferenzen in seinen Gruppen übersteigen aber beträchtlich den Messungsfehler. Sie sind daher alle sehr zweifelhaft.

Aus der oben gegebenen gedrängten Übersicht geht hervor, daß es noch sehr an Untersuchungen im fraglichen Gebiet fehlt. Ein Grund dazu ist früher angedeutet worden. Hierzu kommt noch der Umstand, daß man bisher keine Erklärung der erhaltenen Ergebnisse zu geben imstande gewesen ist. Die wahre Ursache und Bedeutung der Erscheinung sind besonders im Vergleich mit unserer ziemlich fortgeschrittenen Kenntnis der Eigenschaften der Spektralserien noch völlig im Dunkel geblieben. Es liegt nahe zu hoffen, daß das Verhältnis

der Linien im magnetischen Felde zur Aufklärung der Fragen wesentlich beitragen wird. Die Untersuchungen des Zeemanphänomens haben ja schon unschätzbare Dienste für unsere Kenntnis der Serienspektren geleistet. Es muß jedoch ernst gewarnt werden, die für Serienspektren geltenden Gesetze ohne weiteres auf Spektren dieser Art zu übertragen. Überhaupt scheint es als ob manche Forscher a priori voraussetzen, daß eine identische Zerlegung der Linien eine erforderliche Bedingung sein solle, um die Zugehörigkeit verschiedener Linien sicherzustellen. So sucht Jack[24]) nach gleichen Differenzen zwischen Linien gleicher Aufspaltung und Krebs[25]) spricht die Ansicht aus, daß einige von mir geordnete Linien im Kobaltspektrum nicht zueinander gehören können, weil sie ungleiche Zeemaneffekte zeigen. Ich habe doch früher in einem Aufsatz über das Palladiumspektrum[26]) gezeigt, daß die Zerlegungen der Linien keineswegs die gleichen sind und daß es schwierig erscheint, eine Periodizität in den Spaltungen festzustellen. Die Sache ist sicherlich verwickelter, als man zu glauben geneigt ist. Zur Stütze dieser meiner Meinung will ich im folgenden drei Beispiele geben, den Spektren des Palladiums, Yttriums und Nickels entnommen.

In diesen drei Spektren habe ich früher Wellenzahlensysteme festgestellt, die als sicher betrachtet werden müssen, wie auch die magnetischen Zerlegungen der Linien gestaltet sind. Messungen des Zeeman-Effektes liegen vor für Palladium von Purvis[27]), für Yttrium von Moore[28]) und für Nickel von Kent[29]). Nun ist nicht zu vergessen, daß jede Schlußfolgerung abhängig ist vom Wert, den man diesen Beobachtungen zuerkennt. Wo mehr als eine Untersuchung einer Linie vorliegt, zeigen sich aber oft erhebliche Abweichungen. So z. B. ist die Zerlegung von sechs Chromlinien von vier Beobachtern, Purvis, Müller, Hartmann und Babcock bestimmt. In hohem Grade weichen dabei die von Purvis gefundenen Werte von den übrigen ab. Das gleiche gilt für das Vanadinspektrum, wo die Spaltungen mehrerer Linien von Purvis und Babcock bestimmt worden sind. Auch hier ist die Übereinstimmung (selbstverständlich nach Reduktion auf die gleiche Feldstärke) sehr mangelhaft. Die Gefahr eines Versehens ist im vorliegenden Falle um so größer, da es nur eine Beobachtung jedes Spektrum gibt.

Im Palladiumspektrum habe ich 21 Gruppen von je 4 Linien herausgesondert. In drei Gruppen kommt eine fünfte Linie hinzu, die ich auch dem System für zugehörig halte. Neun von den Gruppen sind jedoch nur Paare und in zwei Gruppen sind die Spaltungen völlig unbekannt. Sie werden daher ausgeschlossen. Die übrigen 10 Gruppen sind in nachstehende Tabelle eingetragen. In Tabelle 1 stehen die Wellenzahlen und Intensitäten (nach Kayser) nebst ihren Differenzen. Tabelle 2 zeigt die magnetischen Aufspaltungen dieser Linien. Die als Dubletten bezeichneten Linien sind vielleicht ungenügend getrennte Quadrupletten. Die Polarisationszustände sind in jedem Falle normal und werden nicht besonders angeführt.

Tabelle 1.

Gruppe	I	A	Δ_1	I	B	Δ_2	I	C	$\Delta_3 (\Delta_4)$	I	$D(E)$
1	7	22252,50	1628,29	5	23980,79	2339,63	5 R	26320,42	1911,11	10 R	27511,53
2	6 R	23735,40				3967,71	9 R	27703,11	1191,20	7 R	28894,31
3	6	24464,72	1628,25	10	26092,97	2339,64	8 R	28432,61	[7757,32]	8 R	36189,93
4	5 R	25260,32	1628,19	4 R	26888,51	2339,57	8 R	29228,08	1191,30	5	30419,38
5	6 R	25678,33				3967,67	6 R	29646,00	1191,32	10 R	30837,32
6	6 R	27096,66	1628,17	7 R	28724,83	2339,87	4	31064,70			
7	7 R	28143,31				3968,11	5 R	32111,42	1191,12	4 R	33302,54
8	4 R	28653,87	1628,48	6 R	30282,35	2339,57	4 R	32621,92	[7757,50]	10 R	40379,42
9	6 R	29056,69	1628,44	6 R	30685,13	2339,63	4 R	33024,76	1191,07	7 R	34215,83
10	5 R	29124,08	1628,58	5 R	30752,66	2339,55	3	33092,21	[7757,49]	10 R	40879,70

Tabelle 2.

Gruppe	A	B	C	$D(E)$
1	Dubl. (—)	unbekannt	unbekannt	Tripl. (± 1,85)
2	Tripl. (± 1,53)	Lücke	Tripl. (± 1,54)	Kvart. (± 2,19; ± 1,05)
3	Tripl. (± 1,22)	Dubl. (± 1,31)	Tripl. (± 1,26)	Tripl. (—)
4	Tripl. (± 1,33)	Tripl. (± 1,84)	Tripl. (± 1,49)	unbekannt
5	Tripl. (± 2,11)	Lücke	Tripl. (± 1,99)	Tripl. (± 1,89)
6	Dubl. (± 1,04)	Tripl. (± 1,30)	unbekannt	Lücke
7	Tripl. (± 1,69)	Lücke	Tripl. (± 1,49)	Dubl. (± 1,24)
8	Tripl. (± 1,63)	Dubl. (± 0,172)	unbekannt	unbekannt
9	Tripl. (± 1,51)	Kvart. (± 2,24; ± 0,84)	Tripl. (± 1,53)	unbekannt
10	Tripl. (± 1,69)	Dubl. (± 0,65)	unbekannt	unbekannt

Man sieht sofort ein, daß die Spaltungen sehr unregelmäßig schwanken. In den Gruppen 2 und 9 bekommen A_2, C_2, A_9 und C_9 Tripletten mit identischer Zerlegung. D_2 und B_9 sind wahrscheinlich auch identische Quadrupletten. Wenn die nicht wahrgenommene Linie B_2 und die auf unbekannte Weise getrennte Linie D_9 in gleichen Quadrupletten zerlegt würden, sind diese beiden Gruppen genaue Wiederholungen. Für die zwei ersten Linien der Gruppen 8 und 10 (A_8, B_8 und A_{10}, B_{10}) stimmen die Spaltungen überein, die übrigen vier Linien sind nicht untersucht. Beide Gruppen enthalten die Linien E_8 und E_{10} statt D_8 und D_{10}. Sämtliche beobachtete Linien in Gruppe 5 werden in gleicher Weise in Tripletten zerlegt. Weitere Beziehungen lassen sich nicht entdecken.

Tabelle 3 enthält einen Auszug des Wellenzahlensystems des Yttriums. Alle Paare und Gruppen mit völlig unbekannter Zerlegung insgesamt 22 sind fortgelassen. In der Tabelle 4 sind die bekannten Zerlegungen eingetragen.

Tabelle 3.

Gruppe	I	A	Δ_1	I	B	Δ_2	I	C	Δ_3	I	D
1	1	15633,33	1846,74	4	17480,07	405,28	1	17885,35	205,13	10	18090,48
2	2	19655,63				2252,19	2	21907,82	205,11	2	22112,93
3	1	20344,89	1847,05	8	22191,94				609,70	2	22801,64
4	2	20484,96				2251,61	10	22736,57	205,00	8	22941,57
5	4	21356,11	1846,93	20	23203,04	404,97	10	23608,01	204,69	3	23812,70
6	50	22856,57	1846,99	8	24703,56	404,71	20	25108,27	204,98	20	25313,25
7	15	23936,73	1846,97	2	25783,70	404,52	5	26188,22	205,08	20	26393,30
8	5	24241,95	1847,21	10	26089,16	404,49	20	26493,65			
9	3	25305,30	1846,55	1	27151,85	405,09	10	27556,94	204,87	10	27761,81
10	3	25440,11	1846,95	20	27287,06	404,64	20	27691,70	204,95	10	27896,65
11	3	28834,81				2251,88	20	31086,69	204,97	10	31291,66
12	5	28994,25	1847,00	20	30841,25	404,94	10	31246,19	204,90	5	31451,0[illegible]
13	20	30047,99	1846,98	4	31894,97	404,77	8	32299,74			

Tabelle 4.

Gruppe	A	B	C	D
1	unbekannt	unbekannt	unbekannt	Tripl. (± 1,11
2	Tripl. (± 1,34)	Lücke	unbekannt	unbekannt
3	unbekannt	Tripl. (± 0,92)	Lücke	unbekannt
4	unbekannt	Lücke	9. Komp.[1]	6. Komp.[2]
5	Kvart. (± 1,40; ± 1,19)	Tripl. (± 1,33)	10. Komp.[3]	9. Komp.[4]
6	Kvart. (± 1,07; ± 0,20)	Tripl. (± 0,86)	Kvart. (± 1,17; ± 0,53	9. Komp.[5]
7	Kvart. (± 1,00; ± 0,44)	unbekannt	12. Komp.[6]	Tripl. (± 1,02
8	Tripl. (± 1,35)	Kvart. (± 1,34; ± 0,70)	Tripl. (± 1,15)	Lücke
9	5 Komp.[7]	unbekannt	9. Komp.[8]	Tripl. (± 0,62
10	Kvart. (± 1,21; ± 0,34)	Tripl. (± 1,74)	Tripl. (± 1,30)	9. Komp.[9]
11	Tripl. (± 0,62)	Lücke	Tripl. (± 1,12)	6. Komp.[10]
12	Kvart. (± 1,42; ± 0,55)	Tripl. (± 1,33)	Kvart. (± 1,56; ± 0,69)	unbekannt
13	Tripl. (± 1,08)			

[1]) Zerlegung von C_4: − 1,75 s; − 1,33 s; − 0,95 s; − 0,38 p; 0 p; + 0,38 p; + 0,95 s; + 1,34 s; ? s.

[2]) Zerlegung von D_4: − 1,65 s; − 1,10 p; − 0,54 s; + 0,54 s; + 1,10 p; + 1,65 s.

[3]) Zerlegung von C_5: − 1,26 s; − 0,89 s; − 0,71 p; − 0,54 s; − 0,36 p; ?; + 0,71 p; ?; ?.

[4]) Zerlegung von D_5: − 2,73 s; − 1,58 s; − 1,02 p; − 0,54 s; 0 p; + 0,58 s; + 1,02 p; + 1,61 s; + 2,73 s.

[5]) Zerlegung von D_6: − 1,51 s; − 0,98 s; − 0,51 p; − 0,49 s; 0 p; + 0,49 s; + 0,49 p; + 1,02 s; + 1,51 s.

[6]) Zerlegung von C_7: − 1,74 s; − 1,29 s; − 0,88 p; − 0,85 s; − 0,44 p; − 0,42 s; + 0,42 s; + 0,43 p; + 0,84 s; + 0,88 p; + 1,33 s; + 1,74 s.

[7]) Zerlegung von A_9: ± 1,47 s; ± 0,38 p; 0 p.

[8]) Zerlegung von C_9: − 1,92 s; − 1,27 s; − 0,66 p; − 0,64 s; 0 p; + 0,62 s; + 0,64 p; + 1,28 s; + 1,92 s.

[9]) Zerlegung von D_{10}: − 2,07 s; − 1,32 s; − 0,76 p; − 0,55 s; 0 p; + 0,53 s; + 0,74 p; + 1,31 s; + 2,07 s.

[10]) Zerlegung von D_{11}: − 1,69 s; − 1,11 p; − 0,55 s; + 0,55 s; + 1,11 p; + 1,69 s.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß so viele Linien mit komplizierter Zerlegung im System einbezogen sind. Unter Moores Angaben gibt es eine Linie mit 12, eine mit 10, 5 mit 9, 2 mit 8, 3 mit 6 und 2 mit 5 Komponenten. Von diesen fehlen nur die beiden Octupletten, ein Sextuplet und ein Quintet in der Tabelle. Die beiden Linien C_9 und D_{10} mit 9 Komponenten sind ersichtlich identische Wiederholungen, wie auch die Sextupletten D_4 und D_{11}. Im übrigen läßt sich keine nähere Verwandtschaft der verschiedenen Gruppen feststellen.

Das Nickelspektrum besitzt ein umfangreiches Wellenzahlensystem, wie ich früher gezeigt habe. Jede Gruppe enthält 8 Linien, von welcher 33 Wiederholungen wahrgenommen sind. Leider ist die Zerlegung der meisten Linien unbekannt. Es lohnt sich daher kaum ein Auszug des Systems hier zu geben. Das folgende Schema der bekannten Zerlegungen möge mit meiner früher veröffentlichten Tabelle [30]) verglichen werden. Die Spaltungen erfolgen stets in Tripletten.

Tabelle 5.

Gruppe	*B*	*E*	*F*	*G*
1			± 3,71	± 3,30
2	± 3,15	± 2,94	± 2,75	± 3,39
8	± 4,33		± 4,01	± 3,46
9	± 3,87		± 3,35	
10	± 2,96	± 3,01	± 2,95	
14	± 2,98			
15	± 2,46			

Die Gruppen 2 und 10 sind vielleicht Wiederholungen voneinander. Im übrigen kann nichts gefolgert werden.

Aus den nun gegebenen Beispielen geht hervor, daß die magnetischen Zerlegungen der Linien in einem Wellenzahlensystem nicht so einfachen Gesetzen folgen, wie die Serienlinien. Ich zweifle allerdings nicht daran, daß auch hier gesetzmäßige Beziehungen verborgen sind. Diese können aber erst eingehend erforscht werden nach Kenntnis der magnetischen Zerlegung einer großen Anzahl von den gesetzmäßig gelagerten Linien. Für derartige Untersuchungen erscheinen mir in besonderem Grade die Spektren von Molybdän und Wolfram geeignet, an denen Jack ziemlich ausführliche Messungen des Zeeman-Effektes vorgenommen hat. Außerdem sind in letzter Zeit Neubestimmungen der Wellenlängen dieser Spektren ausgeführt worden.

Literatur und Anmerkungen.

1) Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren. Diss. Lund, 1914.

2) Gesetzmäßigkeiten im Bau des Lanthanspektrums. Ann. d. Phys. 45. 1914. Ich habe für Lanthan eine sich 16 mal wiederholende Gruppe von je 6 Linien angegeben. Später ist eine neue Linie gefunden, die ebenfalls der Gruppe angehört. Sie kommt in 14 von den 16 Gruppen vor. Die Differenz 879,18 muß in zwei

Differenzen von respektive 500,62 und 378,56 zerlegt werden. Außerdem gibt es noch andere ziemlich vollständige Gruppen gleichen Baues unter den übrigen Linien.

3) Z B.: Ludwig, Messungen im Vanadinspektrum. Diese Zeitschr. **16.** 1917; Krebs, Das Bogenspektrum des Kobalt. Ebenda; Frl. Belke, Das Bogenspektrum des Wolframs. Diese Zeitschr. **17.** 1917; Frl. Puhlmann, Messungen im Molybdänspektrum. Ebenda; Josewski, Das Bogenspektrum des Tantal. Ebenda

4) Abhandl. Berl. Akad. 1893 und 1897.

5) Diese Zeitschr. **11.** 1913.

6) Astrophys. Journ. **6.** 1897.

7) Phys. Zeitschr. **15.** 1914.

8) Astrophys. Journ. **14.** 1901.

9) Diss. Göttingen 1908.

10) Astrophys. Journ. **41.** 1915.

11) Phys Zeitschr. **15.** 1914.

12) Ib. **16.** 1914.

13) Ib. **16.** 81—84; 352—354. 1915.

14) Ib. **16.** 1915.

15) Ib. **19.** 1918.

16) Ann. d. Phys. **45.** 1914.

17) Ib. **46.** 1915.

18) Phil. Mag. **29.** 1915.

19) Astrophys. Journ. **41.** 1915.

20) Beiträge loc. cit.

21) Beiträge loc. cit.

22) Das Element ist von Auer in drei Komponenten gespalten worden, was Eder neuerdings (Sitz. Ber. d. Wiener Akad. 1915) durch eine spektralanalytische Untersuchung bestätigt hat. Das hier in Frage kommende Element ist das von Auer als Tu II und von Eder als Neo-Thulium (Nt) bezeichnete.

23) Astrophys. Journ. **43.** 1916.

24) Loc. cit.

25) Loc. cit.

26) Loc. cit.

27) Proc. Cambr. Phil. Soc. **13.** 1904—1906.

28) Ann. d. Phys. **25.** 1908.

29) Astrophys. Journ. **13.** 1901.

30) Phys. Zeitschr. **19.** 15. 1918.

Umeå (Schweden), Okt. 1918.

(Eingegangen am 27. Oktober 1918.)

Berichtigung.

In Band XVII, S. 261

Zeile 13 v. o. lies: 171 statt 170.

Zeile 18 v. o. lies: die farblose und wasserklare statt: die wasserklare.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVIII. Band. 1919. Heft 10.

Intensitäts- oder Intermittenzskalen für sensitometrische Zwecke. Einiges über die Anwendungen derselben.

Von

Arvid Odencrants.

Mit 7 Figuren im Text.

Die wichtigsten Probleme der Sensitometrie sind:

1. Bestimmung der Empfindlichkeit lichtempfindlicher Schichten.

Dieser Faktor wird verschieden definiert:

Als Schwellenwert (Warnerke, Eder),

als Inertia (Hurter und Driffield),

als die zur Erzielung einer mittleren Schwärzung erforderliche Lichtmenge (Pariser Kongreß 1889, Watkins, Stenger usw.).

Ohne auf eine Diskussion dieser verschiedenen Methoden einzugehen, will ich nur auf einen Fall der Praxis hinweisen. Von zwei Wratten &

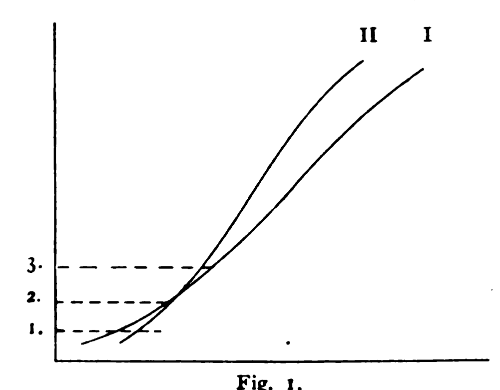


Fig. 1.

Wainwright Panchromatic-Emulsionen (I und II) war die letztere (II) als empfindlicher angegeben. Eine sensitometrische Prüfung ergab zwei Schwärzungskurven (Fig. 1), die sich ziemlich bald schnitten. Je nachdem die Schwärzung 1, 2 oder 3 zum Vergleich gewählt wurde, erhielt man für die Empfindlichkeit der Platten I $\gtreqless$ II. Ein richtiges Urteil wird möglich nur durch die Kenntnis des zweiten Hauptfaktors der Platte.

2. Die Gradation.

Diese gibt den Zusammenhang zwischen Belichtung und Schwärzung; populär genommen, meint man damit die Bestimmung der Schwärzungs-

kurve für weißes Licht; wissenschaftlich müssen hier herangezogen werden alle die verschiedenen Weisen, in der diese Belichtung gegeben werden kann.

Erstens müssen also die verschiedenen Zeit- und Intensitätsskalen[1]) mit monochromatischem Licht bestimmt werden; zweitens, der Einfluß verschiedener Wellenlängen; drittens, wie in diesen Fällen die nach der Belichtung folgende Behandlung der Platte einwirkt.

Als drittes Grundproblem kann hinzugefügt werden:

3. Bestimmung und zahlenmäßige Festlegung der übrigen Eigenschaften der Platte — Schleier, Lichthof usw.

Die Belichtungsskalen, die verwendet worden sind, waren zuerst hauptsächlich Intensitätsskalen in Form von absorbierenden Schichten — Warnerke, Vogel — oder Röhrensensitometer — Taylor, Spurge, Vogel. — Einige Versuche, Zeitskalen zu verwenden, fanden nur geringen Anschluß.

Am Kongreß für angewandte Chemie 1898 in Wien wurde, nach einem Antrag von J. M. Eder, als Prinzip der Sensitometrie angenommen: „Die Strahlen der Normallichtquelle sollen direkt auf die photographische Schicht wirken, ohne daß absorbierende oder reflektierende Schichten eingeschaltet werden.“[2])

Als Normalinstrument für Prüfung von gewöhnlichen — nicht farbenempfindlichen — Platten wurde gleichzeitig das Scheinersche Sensitometer mit den Ederschen Abänderungen angenommen. Als Lichtquelle ebenso die Hefner- oder die Scheinersche Benzinkerze.

Die Annahme des Prinzips wurde motiviert durch die Notwendigkeit, jede selektive Absorption oder Reflexion auszuschalten, die eine verschiedene spektrale Zusammensetzung der in den einzelnen Feldern wirkenden Belichtung hätte mitführen können.

Dadurch wurden erstens, und mit Recht, das bisher viel gebrauchte Warnerke-Sensitometer, wie auch die verschiedenen Papierskalenphotometer ausgeschlossen. Zweitens auch — mit mehr zweifelhafter Berechtigung — die verschiedenen Formen der Röhrensensitometer.

Übrig waren also nur diejenigen Methoden, wo eine Änderung der Intensität durch Verschieben der Lichtquelle und sukzessiven Expositionen erhalten wurde, wie auch die verschiedenen Methoden mit Zeitskalen.

Bei den damals gebräuchlichen Lichtquellen — elektrische Lampen wurden nicht als Normallichtquellen, nicht einmal als sekundäre, diskutiert — war die erstere Methode, wegen deren Weitläufigkeit und den hohen Anforderungen an die Konstanz der Lichtquelle, beinahe außer Rechnung.

Ebenso waren es die Versuche, kontinuierliche Zeitskalen durch nacheinander folgende Expositionen herzustellen; die Apparate nach Sebert u. a. scheinen nie verwendet worden zu sein.

Übrig waren nur die intermittenten Zeitskalen, deren Verwendung von Hurter und Driffield eingeführt und von Scheiner aufgenommen war.

Durch die Annahme des Prinzips war man also beinahe genötigt, diese Belichtungsmethode anzunehmen. Eder motiviert dieses weiter

erstens durch deren große Handlichkeit, und zweitens — im Anschluß an Schwarzschild — damit, daß die intermittente Zeitskala von der Intensitäts- zur Zeitskala hinneige und dadurch für die Praxis sehr angebracht sei.

Das erste ist wahr — das letzte aber nicht. Ich habe früher[3]) gezeigt, daß die Abweichung der intermittenten Zeitskalen — die Intermittenzschwächung — von der Intensitätsschwächung verschieden läuft, und immer größer als diese ist. Der zweite Grund Eders ist also hinfällig.

Die praktische Verwertung dieses Prinzips führt noch mehr Komplikationen herbei. Erstens werden im „großen" Modell des Sensitometers drei Felder hinzugefügt, welche von $100^0 + 27^0$ usw. bestehen, deren Öffnungen also auf zwei Ausschnitte aufgestellt sind, wodurch eine unberechnete Schwächung eben in jenen Feldern eingeführt wird, wo der Einfluß der Intermittenz am schwächsten sein soll. Weiter werden verschiedene Abstände und Belichtungszeiten zwecks Erzielung einer genügend weiten Belichtungsskala verwendet — 1 m Abstand mit 1 Min., $\frac{1}{2{,}94}$ m mit 1 Min. bzw. 14 Min. 34 Sek. Diese werden[4]) für das große Modell zu einer Tabelle zusammengefaßt, wobei die Felder, welche gleichen Lichtmengen entsprechen, als gleichwertig bezeichnet werden. Hierbei werden folgende Korrektionen vernachlässigt:

1. Die Belichtung muß für die verschiedenen Abstände der Felder von der Lichtquelle, wie auch für den schiefen Einfall korrigiert werden.[1])

2. Wegen den verschiedenen Intensitäten müßte das Schwarzschildsche Gesetz in Betracht gezogen werden. Schon für sehr kleine Intensitätsdifferenzen zeigen sich dabei gut meßbare Unterschiede; noch mehr, wenn das Verhältnis, wie hier, 10 beträgt.

3. Die Intermittenzschwächung ist in den verschiedenen Feldern verschieden, weshalb erstens die mit derselben Intensität und verschiedener Zeit, durch entsprechende Winkelausschnitte kompensiert, erhaltenen Belichtungen nicht als gleich angesehen werden dürfen. Noch stärkere Unterschiede stellen sich ein, wenn man verschiedene Intensitäten benutzt, da die Wirkung der Intermittenz mit abnehmender Intensität stark ansteigt.

Diese Fehler werden teilweise von Eder[5]) bemerkt. Er vergleicht die mit entsprechenden Lichtmengen bei verschiedenen Abständen erhaltenen Schwärzungen, und findet Abweichungen von $^1/_2$—2^0 Scheiner, welche, wenn 1 und 4 m Abstand verglichen werden, im Sinne des Schwarzschildschen Gesetzes gehen, bei Vergleich im $^1/_3$ und 1 m Abstande aber meistens gegensinnig. Dies muß wohl dem Einfluß der verschiedenen Intermittenzfaktoren zugeschrieben werden; es zeigt, wie verwickelt diese Arbeitsweise ist, wenn eine Genauigkeit größer als 2^0 Sch. = etwa 50% gewünscht wird. Nach den Tabellen Eders zu korrigieren, wie er es vorschlägt, ist bei dem sehr individuellen Auftreten dieser Schwächungen und dem Einflusse der Behandlungsweise der Platten aussichtslos. Nur empirisch ließe dieses sich tun, und auch dann wären die Resultate nur für die benutzten Plattensorten und Entwickler gültig.

Es ist also dieses Instrument, wenn auch für viele Fälle der Praxis hinreichend, für genauere Untersuchungen nicht geeignet. Mit Aufrechthaltung des „Prinzips" ließe sich wohl, wie ich[1]) gezeigt habe, durch langsame Rotation der Scheibe eine Zeitskale herstellen; dieses ist, obgleich für die Bestimmung des Verhältnisses der verschiedenen Skalen von großem Wert, für die Praxis aber zu verwickelt und gibt keinen Aufschluß über die Wirkung verschiedener Intensitäten, wie sie in der Praxis meistens vorkommen. Es fordert große und teuere Apparatur und bietet zu kleinen Belichtungsspielraum.

Besser wäre es, von den Einschränkungen des Prinzips frei zu sein. Da dasselbe nur darauf hinzielt, selektive Absorption und Reflexion fernzuhalten, könnte man dasselbe ruhig fallen lassen, wenn man z. B. absorbierende Keile verwendete, die von selektiver Absorption frei sind.

E. Goldberg[6]) hat gezeigt, wie sich solche aus in Gelatine emulgierter Tusche oder mit Anilinfarben herstellen lassen. Auch die Lifa-Lichtfilterwerke in Augsburg liefern solche sowohl in Keilform, wie auch als nach den Warnerke- und Chapman-Jones-Modellen hergestellte „Plattenprüfer".

Wenn diese Keile mit genügender Sorgfalt spektrophotometrisch geprüft sind, scheinen keine Ursachen vorzuliegen, weshalb man nicht damit ein Intensitätssensitometer herstellen sollte. Das Meiste, was über die Methoden der sensitometrischen Prüfung der Platten geschrieben ist, läßt sich auch dafür verwenden.

Bis jetzt werden diese Keile nur mit kontinuierlicher Absorptionsänderung hergestellt; in vielen Fällen wäre aber eine stufenförmige Konstruktion vorzuziehen. Welche von beiden man wählen soll, kommt auf die Verwendung an.

Gilt es erstens der Empfindlichkeit, und man wünscht den Schwellenwert zu bestimmen, können beide verwendet werden, vielleicht am besten die kontinuierliche. Will man dagegen die Belichtung, die eine bestimmte Schwärzung liefert, bestimmen, muß die Methode der Schwärzungsmessung bestimmend sein. Dabei können mit den Mikrophotometern (Hartmanns und anderer) wie auch mit dem Densographen beide Arten verwendet werden. Das Martensphotometer aber verlangt für genaue Arbeit eine gleichmäßig geschwärzte Fläche, also einen stufenförmigen Keil. Dasselbe gilt, wenn man die Gradation messen will. Ist es aber hinreichend, dieselbe zu schätzen — also den Umfang kennen zu lernen, in dem sich die Felder hinreichend unterscheiden —, hat die Stufenform bestimmt den Vorzug.

Man hat weiter die Gradation des Keiles so zu bestimmen, daß dabei einerseits ein genügend weiter Spielraum der Exposition gegeben wird, damit bei Platten unbekannter Empfindlichkeit ohne zu viel Herumprüfen die richtige Exposition gegeben wird. Andererseits wünscht man aber die Stufen der Gradation nicht zu weit voneinander zu haben.

Diese Wünsche scheinen einander entgegengesetzt zu sein, lassen sich aber leicht vereinigen. Wenn man nur einmal eine Gußform für den stufenförmigen Keil hergestellt hat, kann man dessen Variationsgebiet durch verschiedene „Farbstoffdichte" (Hübl) beliebig ändern. Vielleicht

wären zwei Keile, die einerseits das Gebiet 1—60 oder 100, andererseits 1—1000 oder 5000 umfassen, das geeignetste. Deren Montierung erfolgte dann am besten so, daß der zweite mit direkt aneinander grenzenden Feldern, der erstere durch eine aufgelegte Blende mit voneinander verschiedenen versehen würde. Läßt man dazu noch ein Feld der Platte ganz frei, so daß hier keine Absorption stattfindet, hat man alles, was zur Beurteilung der Platten nötig ist.

Bei diesen Keilen kann man ohne Bedenken länger oder kürzer belichten: die relativen Intensitäten sind ja immer dieselben (Parallelität der Intensitätsskalen). Innerhalb ziemlich weiter Grenzen kann man ja auch den Abstand der Lichtquelle ändern (vgl. hier jedoch die Arbeit von Kron[7]), wo die Abhängigkeit des Schwarzschildschen Exponenten von dem Absolutwerte der Intensität erwiesen wird).

Von der Gradation der Keile sei weiter bemerkt, daß diese am besten rein logarithmisch — mit einfachen Differenzen — genommen wird. Die Scheinerskala nimmt $\frac{2,00}{19} = 1,105$. Einfacher wäre 0,100; man hat aber hier durch Wahl der Farbdichte bedeutend freieren Spielraum.

Die Verwendung solcher Keile mit kontinuierlicher Gradation ist schon von Goldberg[8]) vorgeschlagen worden, der auf 6 cm Länge eine Intensitätsänderung von 1000 benutzt. Dann haben 1911 Ferguson[9]) und Renwick[10]) ihre Verwendbarkeit hervorgehoben; Renwick berichtet auch später[11]) über mit einem Keile von 15 cm Länge ausgeführte Arbeiten; dessen Gradation muß sehr schwach variiert haben, da er die Platten im Martensphotometer ausmaß.

Weitere Verwendungen dieser Keile habe ich in der mir zugänglichen Literatur nicht gefunden. Selbst habe ich sie zwecks Bestimmung der Sonnenstrahlung bei der totalen Finsternis von 1914 benutzt.

Ein Beispiel eines Sensitometers mit einem Goldbergschen Keil kontinuierlicher Gradation von etwa dem Umfang 1—10000 auf 6 cm Länge zeigt Fig. 2. Der Apparat ist mit zwei Plattenhaltern 9 × 18 und 13 × 18 versehen; der erstere ist für die Formate von 8—9 cm Breite bestimmt; der andere für die breiteren. Meistens wird mit 9 × 12 gearbeitet; darauf können zehn Keilbilder aufgenommen werden. Dabei ist die benutzte Fläche der Platte 6 × 10 cm — also von den Rändern weit genug entfernt.

Bei so großer Länge der Gradation des Keiles läßt sich ohne spezielle Platten nicht verhindern, daß Lichthöfe auftreten. Man muß dann nur die Expositionen so anordnen, daß die angrenzenden möglichst gleich sind, in welchem Falle die Lichthöfe unschädlich werden. Bei Verwendung lichthoffreier Platten des Isolartypus stört leicht eine restierende Färbung der Zwischenschicht die Messungen.

Als Lichtquelle wurden früher die Hefner- und Scheinerkerzen benutzt. Später ist man zu anderen übergegangen, die nur mit der Normallampe verglichen werden.

Am vorteilhaftesten für die sensitometrischen Arbeiten wäre es natürlich, Tageslicht verwenden zu können. Dasselbe ist aber zu inkonstant.

Azetylen, welches auf dieselbe spektrale Verteilung durch Filter reduziert werden kann, ist gut, aber ziemlich unhandlich.

Wenn man die Lichtquellen ohne Filter verwenden will, hat diejenige den Vorzug, welche die höchste Temperatur darbietet. Die Technik der Glühlampenherstellung ist in dieser Hinsicht immer weiter gegangen, von den Kohlenfadenlampen zu den Metalldrahtlampen im Vakuum, letztens zu den mit Stickstoff gefüllten. Noch höhere Temperatur geben ja die Bogenlampen — diese sind aber allzu inkonstant.

Ich habe eine Osram-Azolampe für 10 Volt benutzt, deren sehr kleine Leuchtkörper aus zwei einige Millimeter langen Drahtspiralen bestand. Bei mäßiger Inanspruchnahme — meistens mit 10% Unterspannung gebrannt — hält sich diese sehr konstant. Etwaige Änderungen können

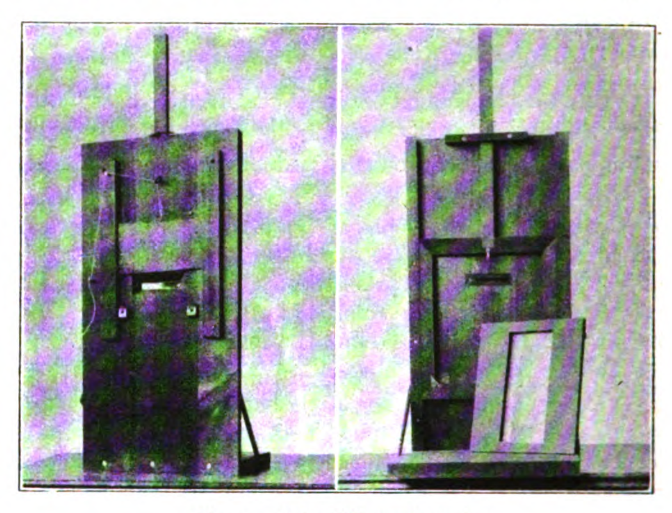


Fig. 2. Intensitätssensitometer.

durch Vergleich mit der Hefnerlampe bestimmt und durch die Änderungen der Strom-Spannungskurve entdeckt werden. Eine Untersuchung, über die später berichtet werden soll, hat gezeigt, daß bei 10 Volt die Lichtstärke innerhalb 1% konstant ist, wenn die Spannung nicht mehr als 0,2% sich ändert; bei größerer Unterspannung wird stärkere Spannungskonstanz erfordert.

0,2% entspricht bei 10 Volt $^1/_5$ des Abstandes der Teilstriche eines gewöhnlichen Millivoltmeters; da bei scharfem Einstellen auf ein solches eine Änderung von $^1/_{20}$ desselben Abstandes gut bemerkbar ist, läßt sich diese Lampe ohne Schwierigkeit konstant halten.

Für das Ablesen der Resultate wurde eine Methode ausgearbeitet, die keine Instrumente forderte. Es wurde von der Platte — auf der nur relative Messungen, also Vergleiche der verschiedenen Keilbilder, auszuführen waren — auf Entwicklungspapier Kopien hergestellt. Ein schmaler Streifen desselben Papiers, von mittlerer Schwärzung, wurde am Nullpunkte einer auf Glas geritzten Millimeterskala befestigt, danach

dem Bilde des Keiles entlang (Fig. 2) verschoben, bis die Schwärzungen am Rande des Streifens zusammenfielen, und die Keilstelle, wo dieses geschah, abgelesen.

Um dieses genau tun zu können, dienten die Kerben der Keilfassung. Papier dehnt sich ja beim Wässern und zieht sich beim Trocknen zusammen; ich habe dieses für verschiedene Papiersorten untersucht[12]) und gefunden, daß die Entwicklungspapiere sich im Maximum etwa $^1/_2$ % zusammenziehen. Da nun die Kerben der Keilfassung nur 5 mm Abstand hätten und immer an der nächstliegenden gemessen wurde, ist diese Fehlerquelle gänzlich ungefährlich.

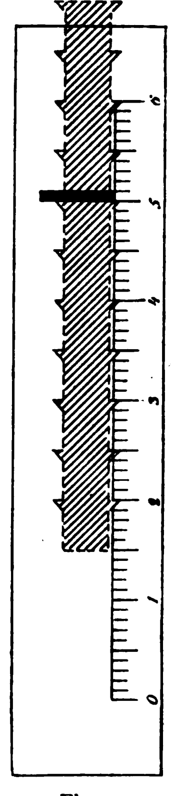


Fig. 3.

Mehr Bedenken müßte es erregen, ein neues Material einzuführen, also die Messungen nicht direkt auf der Platte, sondern indirekt anzustellen.

Einige Versuche mit der benutzten Papiersorte — Leonar Extra Hart glänzend — in der Absicht, die Schwarzschildsche Konstante zu bestimmen, ergaben eine sehr befriedigende Konstanz der Schicht, was auch zu erwarten war. Bei Bromsilberplatten hat man einen großen Teil der Fehler auf dünnere Teile der Schicht zurückzuführen; das Licht wird dadurch verschieden absorbiert. Hier wird das durchgehende Licht an der weißen Oberfläche des Papiers zurückgeworfen, passiert also zweimal die Silberschicht. Wenn man dann eine mittlere Vergleichsschwärzung benutzt, hat man alle Aussicht, gute Resultate zu bekommen. Bei sieben Messungsserien, wobei jede Belichtungsreihe doppelt aufgenommen wurde, unterschieden sich die entsprechenden Werte nur innerhalb der Beobachtungsfehler.

Die obenerwähnte Papiersorte wurde nach vergleichenden Versuchen gewählt, welche die Theorie bestätigten: Es sollte das möglichst hart arbeitende Papier gewählt werden, um eine Erhöhung der Kontraste der Platte und damit ein genaueres Einstellen zu erhalten. In derselben Richtung wirkt die Glätte der Oberfläche durch Vermindern der störenden diffusen Reflexion.

Durch geeignete Wahl der Kopierzeit können beliebige Schwärzungen der Keilbilder verglichen werden, wie auch die Messungen beliebig oft kontrolliert und nachgeprüft werden können.

Bei einer früheren Untersuchung wurden ähnliche Keilbilder mit einem Mikrophotometer ausgemessen. Es zeigte sich, daß durch die Kopiermethode wenigstens dieselbe Genauigkeit mit bedeutend geringerer Anstrengung erreicht wurde.

Etwas Ähnliches ist die Methode von Hertzsprung[13]), welche jedoch nur qualitativ ausgearbeitet ist. Die Verwendung von verschiedenen Kopierzeiten ist in anderer Hinsicht von Benedicks und Fredholm[14]) verwendet worden.

Die Voraussetzung der Methode ist, daß die verschiedenen Skalen parallel sind. Für weißes und für monochromatisches Licht ist dieses innerhalb weiter Grenzen der Fall[3]), [15]). Ob es auch so für verschiedene Wellenlängen ist, hängt mit der Frage der Änderung der Gradation im allgemeinen mit λ zusammen, die noch nicht endgültig gelöst ist, wahrscheinlich, weil dabei die verschiedene Lage des Bildes in der Bromsilberschicht infolge der verschiedenen Absorption der einzelnen Wellenlängen nicht genug berücksichtigt worden ist.

Um den Keil zu gradieren, wurden Aufnahmen mit wachsenden Abständen der Lichtquelle gemacht. Auf jede Platte wurden zehn Expositionen mit von 40 bis 318 cm wachsendem Abstande gemacht, einem Intensitätsverhältnis von 62,5 : 0,99 entsprechend. Durch verschiedene Expositionszeiten — 30—120 Sek. — für verschiedene Platten und durch geeignete Kopierzeiten — 15—100 Sek. — wurde erreicht, daß die ganze Länge des Keiles durch das gegebene Intensitätsintervall direkt untersucht werden konnte.

In dieser Weise wurde der Keil direkt in Intensitäten geeicht, wodurch das Vergleichen neuer Intensitäten mit einer einfachen Nullmethode ausgeführt werden konnte. Ein Auszug der Keilintensitäten gibt, um die Qualität dieser Keile zu zeigen, Tab. 1. Bei einer ersten Kalibrierung wurden verschiedene Plattensorten benutzt; für die endgültige wurden gewöhnliche Agfaplatten genommen. Die Resultate der beiden Serien stimmten gut überein.

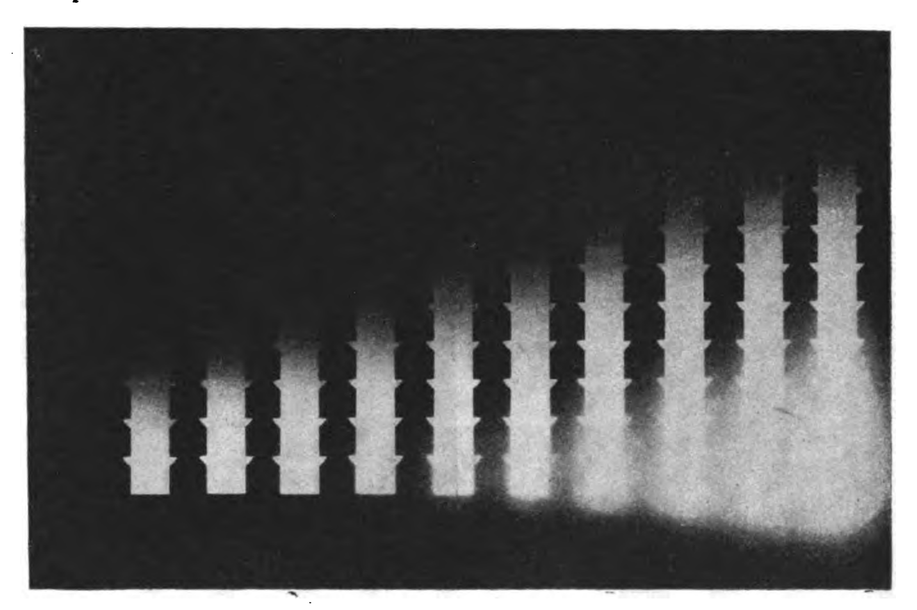
Tabelle 1.

l	Log I	I
0	0,000	1,000
5	0,367	2,328
10	0,728	5,346
15	1,084	12,13
20	1,436	27,29
25	1,784	60,81
30	2,12[illegible]	134,6
35	2,469	294,4
40	2,805	638,3
45	3,137	1371
50	3,465	2917
55	3,788	6138
60	4,105	12740

Die Bewegung der Platte wird durch die Rückenansicht des Sensitometers (Fig. 2, rechts) veranschaulicht — ein drehbarer Riegel hält den fallenden Rahmen an links oder rechts angebrachten Stiften, in bestimmten Abständen, auf. Auf eine 12 cm hohe Platte kommen 10, auf eine von 18 cm 17 Skalen.

Die Vorderseite des Plattenhalters ist von schwarzem, dünnem aber steifem Karton hergestellt, die von den 9 cm 7 cm frei läßt. Hierdurch lassen sich auch Papiere zum Exponieren ohne besondere Halter einlegen.

Vor den Keil ist ein einfacher Fallverschluß montiert; meistens wurde aber mit einem Thornton-Pickard-Verschlusse am Lampengehäuse exponiert.



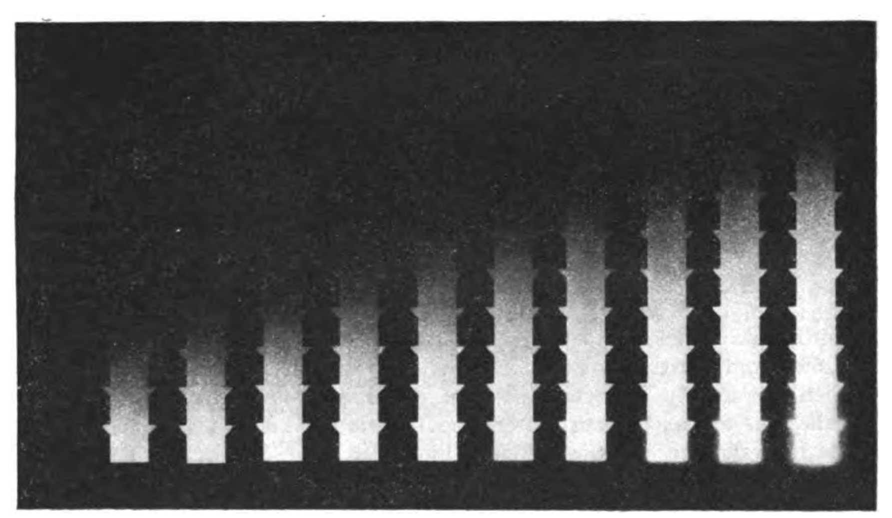


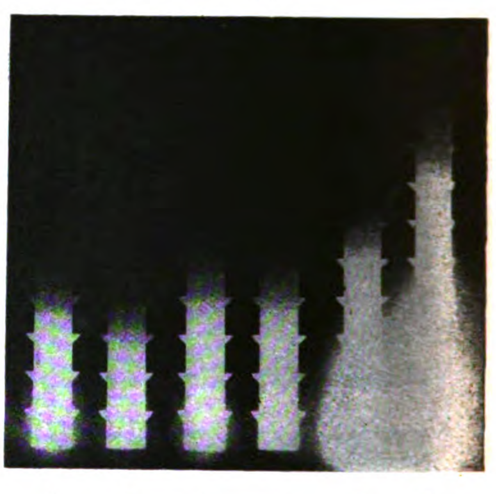
Fig. 4. **Gewöhnliche und Isolarplatte (Agfa).**

Außer zu den oben angeführten, rein sensitometrischen Messungen haben diese Intensitätssensitometer eine vielseitige Verwendung, die den Intermittenzsensitometern wegen ihrer speziellen Skala gänzlich fehlt.

Erstens können Lichthofbildungen usw. gut untersucht werden, insbesondere, wenn gewählte Teile des Keiles ausgeblendet werden. Fig. 4 zeigt Lichthofbildungen auf gewöhnliche Agfa- und auf Isolarplatten bei gleicher Exposition. Weiter können damit die verschiedensten Intensitätsbestimmungen vorgenommen werden.

Es kommt oft vor, daß irgendein Phänomen photographisch aufgenommen wird, die Aufnahme aber nicht photometrisch verwertet werden kann, weil man die Intensitätswerte der Schwärzungen nicht

I. II.



1. 2. 3. 4. 5. 6. 1. 2. 3. 4. 5. 6.

I: Verax Normal. **II: Verax Kromal.**

1. Grünes Filtrum.
2. Blaugrünes „
3. Blaues „
4. Violettes Filtrum.
5. Gelbes „
6. Ohne „

I: 5 zeigt den Einfluß des Lichthofes bei nicht zweckmäßiger Anordnung der Expositionen; II: 5 keinen Einfluß.

Fig. 5.

kennt. Dabei sucht man sich oft zu helfen durch die strengsten Bestimmungen für die Entwicklung usw., die jedoch nie befriedigend ausfallen können.[16]) Weit einfacher ist das Einkopieren einer Intensitätsskala, was am leichtesten hinter einem Keile geschieht.

Insbesondere bei Spektralaufnahmen ist diese Festlegung der Gradation von großem Wert. Verbindet man sie mit der Kopiermethode, kann man die verschiedenen Intensitäten der Spektralbilder bestimmen.

Als Beispiel sei angeführt die Bestimmung einiger Filter (eine strenge Gelbscheibe und Nr. 67—70 der Lifa-Lichtfilterfabriken). Fig. 5 zeigt die Aufnahmen im Sensitometer auf gewöhnlicher und farbenempfindlicher Platte (Verax Normal und Kromal). Es ergaben sich die folgenden Intensitätsschwächungen durch die Filter, angegeben im Verhältnis 1 : N.

	Normal	Kromal	Spektralgebiet
Gelbscheibe	104	6,11	490—595
Filter 67 — violett .	17,5	19,1	400—440
„ 68 — blau . .	16,1	19,2	430—486
„ 67 — blaugrün	38,8	38,5	470—520
„ 70 — grün . .	531	23,4	500—575

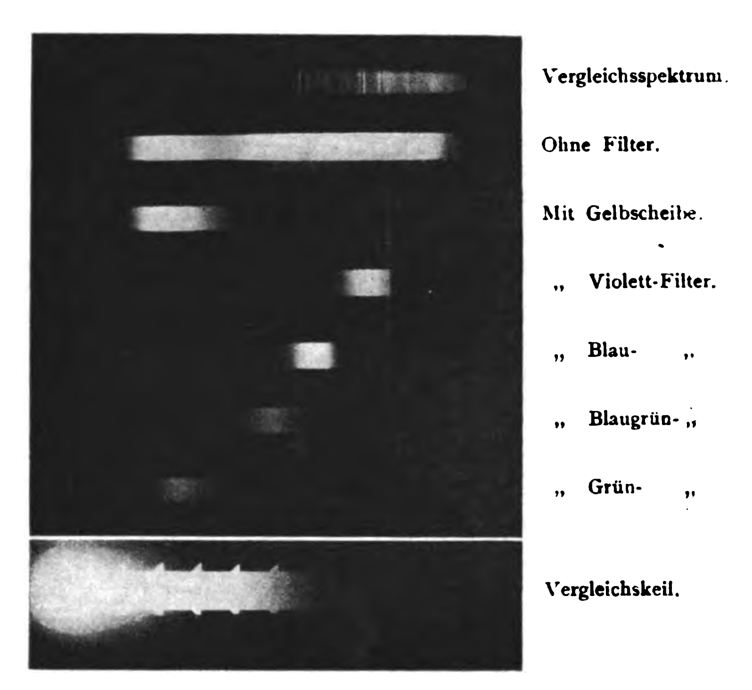


Fig. 6.

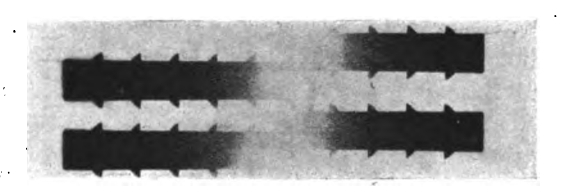


Fig. 7.
Addition von schwachen Belichtungen.

Fig. 6 zeigt die Spektralaufnahme der Filter auf die Kromalplatte, mit einkopiertem Keilbild. So können sich z. B. die Spektren einer Glühlampe bei verschiedener Belastung quantitativ untersuchen lassen.

Auch die interessanten Additionserscheinungen der Photographie — Fragen der Vorbelichtung usw. — lassen sich in diesem Apparat mit Vorteil untersuchen. Fig. 7 z. B. zeigt, wie zwei für sich kaum sichtbare Belichtungen zusammen eine unerwartet kräftige Schwärzung geben.

Es ließe sich eine große Zahl verschiedener Anwendungen dieses Apparates aufzählen. Über zwei solche — einen Vergleich der visuellen (richtiger photovisuellen) und photographischen Lichtstärke elektrischer Lampen bei verschiedener Belastung und einer Bestimmung der Schwarzschildschen Konstante für verschiedene Papiere — wird später berichtet werden.

Anmerkungen.

Eine vorläufige Mitteilung der Resultate dieser Arbeit ist in Nordisk Tidskrift för fotografi, **2.** 65. 1918 erschienen.

1) A. Odencrants, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 69. 1916.
2) Eders Handbuch **III.** 208.
3) A. Odencrants, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 111. 1916.
4) Eders Handb. **III.** 215.
5) Eders Handb. **III.** 225.
6) E. Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Phot. **10.** 238. 1912.
7) E. Kron, Pub. Astrophys. Obs. Potsdam **67** (Bd. 22 Nr. 5). Ann. d. Phys. (4) **41.** 751. 1913.
8) E. Goldberg, Eders Jahrb. **25.** 149. 1911.
9) Ferguson, Eders Jahrb. **26.** 469. 1912.
10) F. F. Renwick, Eders Jahrb. ibidem.
11) F. F. Renwick, Eders Jahrb. **27.** 117. 1913.
12) A. Odencrants, Nord. Tidskrift f. fotografi, **2.** 63. 1918.
13) E. Hertzsprung, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 15. 1905.
14) C. Benedicks und I. Fredholm, Vet. Ak. Ark. Mat. Fys. Astr. (Stockh.) Bd. 10. Nr. 24.
15) J. Holtsmark, Akad. afh. Kristiania 1918.
16) K. Grein, Ann. de l'Inst. Océanogr. V. 6; VI. 6.

(Eingegangen 25. Juni 1918.)

Die Intensitätsschwächung für Entwicklungspapiere.

Von

Arvid Odencrants.

Obgleich die Entwicklungspapiere eine den Platten ähnliche Behandlung erhalten, wurde das Studium ihrer Eigenschaften längere Zeit in höchstem Grade vernachlässigt, wie Kieser[1]) mit Recht hervorhebt. Dieser hat die sensitometrische Untersuchung der Papiere bei der Fabrikation eingeführt. Er benutzt dabei das größere Modell des Scheiner-Ederschen Sensitometers, mit einer zehnkerzigen Osramlampe als Lichtquelle. Gewöhnlich bestimmt er nur den Schwellenwert und schätzt die Gradation subjektiv ab; wenn diese gemessen werden soll, projiziert er das geschwärzte Feld und ein gleich behandeltes, unbelichtetes Feld

desselben Papiers auf die Öffnungen eines Martensphotometers. In einer späteren Mitteilung[2]) gibt er in dieser Weise erhaltene Schwärzungskurven für verschiedene Papiersorten an.

Diese Fragen hat weiter Renwick[3]) behandelt, der die Bedeutung der Periode der Unterexposition kräftig hervorgehoben hat. In einer ersten Mitteilung teilt er mit, er habe hinter einem Goldberg-Keile-Papiere belichtet, doch scheint er keine Messungen gemacht zu haben, sondern die charakteristische Kurve nach der Methode von Goldberg, Luther und Weigert[4]) hergestellt zu haben. Später[5]) hat er die Emulsion der Papiere auf Platten gegossen, untersucht und durch vergleichende Messungen derselben in Durchsicht und in Kontakt mit weißem Opalglas festgestellt, daß Schwärzungen höher als 1 zur Detailwiedergabe nur sehr wenig beitragen. Eine mitgeteilte Kurve gibt den Zusammenhang von Schwärzungswerten in durchgegangenem und in reflektiertem Licht. Zu bemerken ist jedoch hierbei, erstens, daß die späteren Messungen, wie Kieser hervorhebt, für größere Schwärzungen wenig genau sind, zweitens, daß die Wirkung der diffusen Reflexion an der Oberfläche nicht untersucht worden ist. Aus der Praxis ist bekannt, daß dieselbe Emulsion, als „glänzend" benutzt, viel brillantere Kopien gibt denn als „matt". Kieser hat auch[2]) die Verminderung der Schwärzung durch Mattierung konstatiert. Auch die Diffusität des Lichtes, mit dem die „durchgehende" Schwärzung gemessen wurde, hat ja (nach Callier) einen großen Einfluß auf die Schwärzungswerte; es kann deshalb die Kurve von Renwick nicht ohne weiteres zum Reduzieren der im durchgehenden Licht erhaltenen Schwärzungen auf Reflexionswerte benutzt werden.

Einen anderen Weg schlägt Wall[6]) ein. Er hat anfangs die intermittente Zeitskala nach Hurter und Driffield benutzt, findet aber dieselbe mit großen Fehlern behaftet — es scheint, dem Zitate aus Eders Handbuch zufolge, die reine Intermittenzwirkung zu sein, nicht die Irregularitäten in den relativen Werten der Felder bei verschiedenen Abständen und Belichtungszeiten. Er nimmt daher Claudets Konstruktion auf, in der eine mit Schlitzen von 2,5 bis 320 mm Länge versehene Platte an der Platte vorbeigleitet, verwendet also eine kontinuierliche Zeitskala, die er nachher ausmißt.

Abgesehen davon, daß diese Konstruktion nur mit Schwierigkeit genau wirken kann — ich habe mit einer ähnlichen Konstruktion für Plattenbelichtung umfassende Versuche angestellt, dieselben aber aufgegeben, um zu einem langsam rotierenden Sektorrad überzugehen —, ist die kontinuierliche Zeitskala für Papiere noch weniger geeignet als für Platten. Es handelt sich ja bei deren Gebrauch beinahe ausschließlich um die Wiedergabe der verschiedenen Intensitäten, welche das Negativ durchläßt.

Eine Zeitskala wäre deshalb erlaubt nur, wenn im Schwarzschildschen Gesetz ϑ nahe oder $= 1$ ist — was aber für Papiere gar nicht der Fall ist.

Ein eben erschienener Aufsatz über dasselbe Problem von F. Formstecher[7]), der sich meistens auf Kieser und Renwick stützt, nimmt an, daß man bei Papieren das Reziprozitätsgesetz als richtig annehmen

kann, „denn die zuerst von Schwarzschild entdeckten Abweichungen von diesem Gesetz sind so gering, daß sie für unsere Zwecke nicht in Frage kommen". Davon abgesehen, daß viele vor Schwarzschild diese Abweichungen konstatiert haben, jedoch ohne sie in einem Gesetz auszudrücken, kann der Verfasser keinen Grund zu seiner Annahme haben, denn über die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz für Entwicklungspapiere finden sich, meines Wissens, in der Literatur keine Mitteilungen. Ich habe deshalb mit dem in dieser Zeitschrift früher[8]) beschriebenen Intensitätssensitometer einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt, welche gerade das Gegenteil zeigen.

Es wurden also darin auf einigen Papiersorten Expositionen verschiedener Länge ausgeführt. Zuerst wurden durch Änderung des Abstandes und der Zeit — wie in vielen Untersuchungen über Platten — gleiche Expositionen gegeben, aus deren Unterschied ϑ erhalten werden konnte; es wurde aber dieses unpraktisch gefunden, da teils die Änderung des Abstandes unnötig war, teils auch die erwartete Änderung der Ablesungen die Messung subjektiv beeinflussen könnte. Es lassen sich aber die Bestimmungen mit Absorptionskeilen ebenso leicht ohne Abstandsänderung vornehmen — nur muß dabei der Keil vor selektiver Absorption frei sein; im anderen Falle muß man auf die vorher angedeutete Methode, die nur ein enges Gebiet des Keiles benutzt, zurückgehen.

Wenn jetzt zwei Expositionen t_1 und t_2 gegeben werden, liest man durch Bestimmung von Punkten gleicher Schwärzung der Keilbilder die entsprechenden Intensitäten i_1 und i_2 ab. Aus der Methode der Auswertung des Keiles, die gleiche Zeiten verwendete, folgt, daß auf diese Wertepaare Schwarzschilds Gesetz zu verwenden ist, also:

$$i_1 t_1^{\vartheta} = i_2 t_2^{\vartheta},$$

$$\vartheta = \frac{\log i_2 - \log i_1}{\log t_2 - \log t_1}.$$

Man könnte also aus zwei Expositionen ϑ berechnen. Es wurde jetzt das Papier in der gewöhnlichen Größe mit 12 cm Höhe verwendet; auf diesem konnten 11 Keilbilder aufgenommen werden. Man kann dabei, um ein genaueres Resultat zu erhalten, entweder eine größere Differenz von $\log t$ verwenden und mehrere Expositionen jeder Zeit oder eine längere Serie von wachsenden Expositionen machen. Es wurde das letztere gewählt, einerseits um die Wirkung kleinerer Zeitdifferenzen zu sehen, andererseits um möglicherweise eine Änderung von ϑ innerhalb des benutzten Bereiches zu finden.

Das Verhältnis $\frac{t_1}{t_2}$ wurde also als 1,5 gewählt — etwa 2° Scheiner, die angegebene Genauigkeitsgrenze des Scheiner-Ederschen Sensitometers — und die 11 Skalen mit 16, 24, 36, 54, 81, 121,5, 81, 54, 36, 24, 16 Sekunden belichtet.

Es standen mir nicht viele Papiersorten mit zweckmäßiger, glatter Oberfläche zur Verfügung. Ich wählte erstens drei Gaslichtpapiere der Mimosawerke: Velotyp (weich); Radiotyp (normal), Sunotyp (sehr hart arbeitend); weiter Leonar extra hart, das ich früher bei sensitometrischen

Arbeiten verwendet hatte, und Satrap, letztens zwei Bromsilberpapiere; N. P. C. Bromaryt (hastig) und Mimosa (weniger empfindlich).

Als Normalentwickler wurde der folgende verwendet:

A. Metol	10 g	B. Hydrochinon	20 g	C. Na_2CO_3	100 g
Na_2SO_3	100 „	Na_2SO_3	125 „	H_2O	1000 „
H_2O	1000 „	H_2O	1000 „		

Zum Gebrauch 60 A + 60 B + 60 C + 120 H_2O + 18—20 Tropfen 10% KBr. Temp. 14—15°.

In diesem Entwickler wurden sechs Blätter jedes der drei Mimosapapiere und der zwei Bromsilberpapiere 45 Sek. entwickelt, die Entwicklung mit Essigsäure abgebrochen, nachher wie gewöhnlich behandelt.

Früher waren sieben Blätter Leonar mit Entwicklung derselben Zusammensetzung, die jedoch bereits etwas gebraucht war, behandelt worden.

Weiter wurden von zwölf Blättern Satrap sechs mit Metol (40 A + 20 C + 40 H_2O + 6 Tropfen KBr) eine Minute, fünf mit Hydrochinon (40 B + 20 C + 40 H_2O + 6 Tropfen KBr) 6 Min. lang entwickelt. Ein Blatt eine Minute mit der Mischung dieser beiden Lösungen. Die sehr lange Entwicklungszeit mit Hydrochinon war notwendig, da dieses das Chlorsilber nur sehr langsam entwickelt. Trotz der sechsmal längeren Zeit wurden die Keilbilder bedeutend schwächer.

Um auch die Wirkung der Entwicklungszeit zu prüfen, wurden sechs Blatt Radiotyp mit normalem Entwickler 20 Sek., sechs Blatt 120 Sek. entwickelt.

Schließlich wurden sechs Blatt N.P.G., Größe 8 × 18, mit drei Farbenfiltern der Lifawerke (Augsburg) belichtet. Die Eigenschaften dieser Filter sind früher[8]) gegeben.

Auf jedem Streifen konnten 17 Keilbilder Platz finden. Es wurde deshalb mit der gewöhnlichen Serie 6 + 5 + 6mal belichtet, im normalen Entwickler 180 Sek. entwickelt.

Ausgemessen wurden die Keilbilder durch Aufsuchen der Punkte gleicher Schwärzung mit einem Vergleichstreifen.[8]) Die Genauigkeit der Einstellung war (mit Verwendung von mäßiger Vergrößerung) etwa 0,1 mm, was einem Unterschied des Intensitätslogarithmus von etwa 0,007 entsprach.

Für $\Delta \log t = 0{,}176$ erhält man, wenn sich ϑ um n% ändert:

$$\Delta \log I = 0{,}176 - 0{,}0018\, n.$$

Es soll also hier bei größeren Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz ein deutlicher Unterschied schon beim Verhältnis $t_1 : t_2 = 1{,}5$ meßbar sein. Um genauere Werte zu erhalten, wurden die Berechnungen nach dem folgenden Schema geordnet.

Erstens wurden die gemessenen Keilabstände nach der Auswertungstabelle in $\log I$ überführt. Diese waren dabei für die Abweichungen



der gemessenen Belichtungszeiten von den bestimmten (16, 24 usw.) zu korrigieren. Es wurden deshalb log 16 − log T . . . den log I zugefügt. Theoretisch ist diese Mischung von Intensitäts- und Zeitlogarithmen nicht richtig, da sie das Reziprozitätsgesetz voraussetzt; da aber die Korrektionen nur äußerst selten 0,011 überstiegen, kann es ohne Bedenken geschehen.

Diese log I-Werte wurden dann zu Mittelwerten vereinigt; man erhielt also 6 log I-Werte, deren Differenzen $\Delta \log I = 0{,}176$ entsprachen. Teils wurden davon $\Delta \log I$ berechnet und tabuliert; da in diesen Werten kein bestimmter Gang hervortrat, ϑ also innerhalb diesem Gebiete als ziemlich konstant angesehen werden konnte, wurde ein Mittel für das Blatt berechnet. Es wurde dabei, wenn sechs Werte vorhanden waren:

$$\Sigma = (a - d) + (b - c) + (e - f) \text{ entsprechend } 9 \cdot \Delta \log T = 1{,}585.$$

Wenn fünf:

$$\Sigma = (a - d) + (b - e) + (b - c) \text{ entsprechend } 7 \cdot \Delta \log T = 1{,}233.$$

Ich habe also im letzteren Falle, statt eine Observation auszuschließen, einer anderen doppeltes Gewicht gegeben; die gewählte zeichnete sich gewöhnlich durch große Genauigkeit aus.

Die Rechnungen, wie auch die Genauigkeit der Messungen, zeigt Tab. 1 (mittelgutes Blatt).

Tabelle 1. Velotyp.

Nr.	Zeit	Korr.	log I	Mittel	Δ log I
1	16,2	− 0,005	0,937	1,721	160
2	24,2	− 0,004	1,080	1,561	167
3	36,0	—	1,240	1,394	157
4	54,0	—	1,394	1,237	158
5	81,2	− 0,001	1,561	1,079	146
6	121,8	− 0,001	1,721	0,933	
7	81,2	− 0,001	1,561	$a - d$	484
8	54,0	—	1,394	$b - e$	482
9	36,0	—	1,233	$c - f$	461
10	24,4	− 0,007	1,077		Σ 1427
11	16,0	—	0,928		ϑ = 0,90

Tab. 2 gibt eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate. Es sei dazu bemerkt, daß bei dem Satrappapiere die letzte Differenz 24—16 immer sehr groß war; bei den Berechnungen ist deshalb ϑ angegeben teils mit (der höhere), teils ohne diese Differenz (der niedrigere Wert). Dieses zeigte sich auch bei früheren Vorversuchen.

Aus der Tabelle folgt:

1. ϑ scheint mit zunehmender Härte des Papieres abzunehmen.

2. Verschiedene Entwickler geben verschiedene ϑ-Werte: Metol (ein Rapidentwickler) einen höheren als Hydrochinon (ein langsamer). In der Mischung dominiert das Metol.

3. Verlängerung der Entwicklungszeit gibt höhere ϑ-Werte. — Es

Tabelle 2.

	Papiersorte		ϑ	n	121–81	81–54	54–36	36–24	24–16
1.	Mimosa Velotyp	normal 45 s.	0,93	6	156	168	166	166	164
2.	„ Radiotyp	„ „	0,87	6	145	149	149	160	167
3.	„ Sunotyp	„ „	0,67	6	126	103	131	138	—
4.	NPG. Bromaryt	„ „	0,85	6	144	146	157	147	143
5.	Mimosa AgBr	„ „	0,93	6	162	166	165	161	176
6.	Leonar Extra hart	do. gebr. 60 s.	0,83	7	—	153	145	144	145
7.	Satrap	Metol. „	0,94 (0,91)	6	164	162	157	161	214
8.	„	Hydroch. 360 s.	0,85 (0,84)	5	138	155	148	134	190
9.	„	normal 60 s.	0,95 (0,93)	1	151	176	154	160	202
10.	Mimosa Radiotyp	„ 20 s.	0,83	6	153	139	143	153	135
11.	„ „	„ 120 s.	0,87	6	138	149	153	168	157
12.	NPG. Bromaryt i. v.	„ 180 s.	0,90	6	153	157	150	175	158
13.	„ „ i. bl.	„ „	0,90	6	158	162	155	171	158
14.	„ „ i. bl. gr.	„ „	0,87	6	145	140	168	164	149
					149	152	153	157	163 (155)
			Mittel:		0,85	0,86	0,87	0,89	0,93 (0,88)

hat also die längere Entwicklungszeit bei Hydrochinon die Herabsetzung nicht herbeigeführt, eher vermindert.

4. Innerhalb des Maximums der Empfindlichkeit hält sich ϑ nahe konstant: es sinkt bei größeren Wellenlängen etwas.

5. Innerhalb des benutzten Intensitätsgebietes hält sich ϑ ziemlich konstant; möglicherweise nimmt es mit wachsender Intensität zu.

Vergleicht man diese Resultate mit den für Platten gefundenen, scheinen auch dort die schneller, meist auch weicher arbeitenden Platten höhere ϑ-Werte zu zeigen.

Die Wirkung verschiedener Entwickler habe ich nicht untersucht gefunden; dagegen findet Werner[9]) mit wachsender Entwicklungszeit (25 Sek. bis 3 Min.) von 0,82 bis 0,76 abnehmendes ϑ. Die Entwicklung der Bromsilbergelatine verläuft aber dem der Chlorsilbergelatine nicht gleich; die letztere kommt schon nach ziemlich kurzer Entwicklung dem Maximalwert nahe, die vorige aber nimmt viel länger und mehr an Dichte zu.

Die Variation mit der Wellenlänge haben verschiedene Verfasser verschieden gefunden; den in einem früheren Aufsatze[10]) zusammengestellten Resultaten ist eine Arbeit von Lux[11]) beizufügen. Dieser findet bei Wratten und Wainwrights Spektralplatten starke und sehr eigentümliche Änderungen. Aus seiner Kurve folgen:

λ =	450	5000	550	600	700
ϑ =	0,83	0,85	0,94	2,13	6,7

Es darf aber dieses von allen früheren stark verschiedene, sehr eigentümliche Resultat nicht ohne weiteres angenommen werden, da die Arbeit mit einem Intermittenzapparate ausgeführt ist, der zwei diametral angebrachte Ausschnittserien hatte, und die Intermittenzwirkung dabei nicht berücksichtigt worden ist. Eine Nachprüfung scheint also notwendig zu sein.

Für die Praxis haben diese Versuche auch Interesse. Die Lichtabsorption der photographischen Platte, welche ihre Gradation bedingt, wird ja nicht durch eine absorbierende Schicht verschiedener Dicke oder Konzentration — wie es Formstecher[7]) ohne weiteres annimmt —, sondern durch Zahl und Größe der in der Gelatine suspendierten Silberkörner bedingt. Daher kommt einerseits das von Callier[12]) untersuchte Phänomen, daß man verschiedene Schwärzungen findet bei verschiedener Parallelität des einfallenden Lichtes, andererseits die aus der Praxis bekannte Tatsache, daß Kopien um so härter ausfallen, je schwächer das dabei benutzte Licht ist. Es addiert sich ja zu der Wirkung des direkt

Tabelle 3.

Abstand	Ber. Zeit	Velotyp	Radiotyp	Sunotyp
1	1	1	1	1
2	4	4,5	5	8
3	9	11	13	21
4	16	20	24	63

durchgegangenen Lichtes diejenige des von den Körnern zwei oder mehrere Male reflektierten; dieser letztere Teil wird mit wachsender Lichtintensität immer mehr bedeutend. Will man diese Tatsache benutzen, darf man aber die Belichtungszeit bei veränderten Abständen nicht nach Bunsen-Roscoe berechnen, sondern muß das Schwarzschildsche Gesetz berücksichtigen. Es ergeben sich dann, um ein Beispiel zu geben, für die jetzt untersuchten Mimosapapiere die in Tab. 3 gegebenen Werte.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Anmerkungen.

Eine vorläufige Mitteilung der Hauptresultate dieser Arbeit ist in Nordisk Tidskrift för fotografi, **2.** 97. 1918 erschienen.

1) K. Kieser, Eders Jahrb. **22.** 21. 1908.
2) K. Kieser, Eders Jahrb. **27.** 105. 1913.
3) F. F. Renwick, Eders Jahrb. **27.** 117. 1913.
4) E. Goldberg, R. Luther und E. Weigert, Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 323. 1911.
5) F. F. Renwick, Eders Jahrb. **28.** 122. 1914.
6) E. J. Wall, Eders Jahrb. **28.** 129. 1914.
7) F. Formstecher, Atelier des Photogr. **25.** 29. 1918.
8) A. Odencrants, Zeitschr. f. wiss. Phot. **18.** 209. 1919.
9) A. Werner, Zeitschr. f. wiss. Phot. **6.** 25. 1908.
10) A. Odencrants, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 111. 1916.
11) H. Lux, E. T. Z. **38.** 506. 1917.
12) A. Callier, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 257. 1909.

(Eingegangen 25. Juni 1918.)

Untersuchungen aus dem photochemischen Laboratorium der früheren Kaiserl. Universität zu Moskau.

Mitgeteilt durch Prof. Dr. J. Plotnikow.[1])

I. Über den inneren Mechanismus der photochemischen Jodwasserstoffoxydation.

Von

N. v. Strachoff.[2])

(Mit einer Figur im Text.)

Die von J. Plotnikow untersuchte Lichtreaktion der Oxydation des Jodwasserstoffs verläuft bekanntlich nach folgendem Schema:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k(J)(KJ)^{2/3}(HCl)^{2/3}(O_2).$$

Sind KJ und HCl in großem Überschusse gegenüber dem gelösten Sauerstoff genommen, so erfolgt die Abnahme der Sauerstoffkonzentration nach der Gleichung erster Ordnung. Am wirksamsten sind die blauen Strahlen $\lambda = 436\ \mu\mu$ der Uviollampe; bei diesen Strahlen war keine merkliche Lichtabsorption durch das Jodion zu konstatieren. Weiter hat sich noch das merkwürdige Resultat ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem, während der Reaktion sich bildenden oder hinzugefügten Jod in hohem Grade unempfindlich ist. Dies Resultat ist deswegen als merkwürdig zu bezeichnen, weil das freie Jod die blauen Strahlen sehr stark absorbiert und deshalb als „inneres" Lichtfilter wirken und den Reaktionsverlauf hemmen müßte. Auf Veranlassung von Prof. Plotnikow wurde von Herrn Strachoff diese Erscheinung einer näheren Untersuchung unterworfen.

Nach den theoretischen Auseinandersetzungen von Joh. Plotnikow[3]) muß die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung unter der Annahme, daß das Jodion die photochemisch aktive Komponente ist, folgende Gestalt besitzen:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kJ}{p}\left[1 - e^{-ip(a-x)}\right](b - x)$$

worin $a - x$ die Jodwasserstoffkonzentration,
$b - x$ die Sauerstoffkonzentration,
p die Schichtdicke,

[1]) Die nachstehenden Mitteilungen sind kurze Berichte über die 1914—1917 im photochemischen Laboratorium zu Moskau unter Leitung von Prof. Plotnikow ausgeführten Arbeiten. Seit der durch das Kadettenministerium erfolgten Schließung des genannten Instituts konnten die begonnenen Untersuchungen nicht weiter geführt werden. Hoffentlich ermöglichen recht bald geordnete Verhältnisse dem verdienten Forscher die Fortführung seiner Arbeiten. D. H.

[2]) N. Strachoff, Journ. d. russ. phys. Chem. Ges. **48**. 829. 1916.

[3]) J. Plotnikow, Photochem. Studien (mathem. Theorien) russ. Monographie. Moskau 1915.

J die Lichtintensität des in das Reaktionsgemisch eintretenden Lichtes,

i die normale oder natürliche Lichtabsorptionskonstante[1]),

k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bedeuten.

Die Lichtabsorption des Jodions ist für blaue Strahlen enorm gering. Aus diesem Grunde können wir die Exponentialfunktion in eine Reihe zerlegen und uns mit dem ersten Gliede begnügen:

$$e^{ip(a-x)} = 1 - ip(a - x).$$

Daraus folgt

$$\frac{dx}{dt} = kJ\,i(a - x)(b - x).$$

Die Konzentration von a wird gegenüber dem O_2 also b sehr groß genommen und demzufolge kann sie als konstant angesehen werden. Da die Konzentration von KJ und HCl groß und demzufolge ihre Dissoziation nicht vollständig ist, so kann die einfache Proportionalität nicht bestehen. Der Versuch zeigt uns, daß die Geschwindigkeit proportional $a^{2/3}$ verläuft. Die Reaktionsgleichung erhält folgende einfache Gestalt einer Gleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = kJ\,i(a^{2/3})(b - x).$$

Mit den Tatsachen stimmt diese Gleichung insofern überein, als die Reaktion inbezug auf Sauerstoff tatsächlich nach der ersten Ordnung verläuft. Während der Reaktion bilden sich aber J_2, J_3', J_5', $J_2(H_2O)$, $J_2(H_2O)_n$ usw. Diese Körper sind alle tiefbraun gefärbt und absorbieren die blauen und violetten Strahlen sehr stark. Es ist anzunehmen, daß vorwiegend das Jon J_3' sich bilden wird.

Wir bezeichnen seine Lichtabsorptionskonstante durch i_2 und nehmen zunächst an, daß nur diese Art von Verbindung sich bildet. Dieser Körper muß als Lichtfilter dienen, die chemisch wirksamen Strahlen auslöschen und auf die Reaktion demzufolge hemmend wirken. Diese verzögernde Wirkung kann auf folgende Weise mathematisch ausgedrückt werden:

$$\frac{dx}{dt} = kJ[e^{-i_2px}](a^{2/3})(b - x).$$

Je größer die Konzentration von J_3' wird, desto geringer wird auch die Geschwindigkeit sein. Die Reaktion wird praktisch viel früher zum Stillstand gebracht, als bei normalem Verlauf.

Der Verlauf muß ein negativ autokatalytischer sein; wir können auf diese Weise bei reinen Lichtreaktionen zu scheinbaren Gleichgewichten gelangen.

In unserem Falle müßte sich schließlich die Dunkelreaktionsgeschwindigkeit ergeben.

Die Versuche ergaben aber einen normalen Verlauf der Reaktion,

---

[1]) Der Extinktionskoeffizient wird von Plotnikow als „dekadische" Absorptionskonstante bezeichnet.



sogar auch in den Fällen, wo zum Reaktionsgemisch sehr große Konzentrationen von J_2 hinzugefügt waren.

Die Versuche wurden auf die übliche Weise in dem Plotnikowschen Lichtthermostaten I im monochromatischen blauen Lichte 436 $\mu\mu$ ausgeführt. Die Reaktionsgefäße waren mit planparallellen Wänden versehen.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. In der ersten war Jod-Jodkaliumlösung als „äußeres" Lichtfilter benutzt. Dabei hat sich ergeben, daß die hemmende Wirkung dieses Jodfilters infolge der starken Absorption der blauen und violetten Strahlen sehr groß ist. Eine 25,6 millinormale Lösung von J_2 bei der Schichtdicke von 2,0 cm brachte praktisch die Lichtreaktion zum Stillstand und die Reaktion verlief mit ihrer Dunkelgeschwindigkeit. Die Konstante fiel von 120 bis 8 herab (s. Tab. 1).

Tabelle 1.

In dieser Tabelle sind die Gesamtergebnisse der beiden Versuchsreihen angegeben. Die KJ-Konzentration und HCl-Konzentration waren = 0,1 norm. T = 20°. Die Reaktionsschichtdicke = 2,5 cm. Die Entfernung von der Uviollampe = 12 cm. Die Filterschichtdicke = 2 cm. Stromstärke 3,5 Amp. bei 110 Volt. Die Konstanten werden nach der logarithmischen Gleichung berechnet:

$$k = 0{,}4343\, k' = \frac{1}{t}\, lg\, c/c_t.$$

Inneres Lichtfilter		Äußeres Lichtfilter	
Jodkonzentration in Millimol	R.-G.-Konstante $k \cdot 10^4$	Jodkonzentration in Millimol	R.-G.-Konstante $k \cdot 10^4$
0	120	0	120
2,7	120	2	105
12,3	120	3	80
27,0	119	8	60
53,4	80	16	16
61,3	72	25,6	8
67,9	60		Dunkelreaktionsgeschwindigkeit
87,0	50		
134,6	45		

Führen wir aber das Jod in das Reaktionsgemisch ein d. h. benutzen wir es als „inneres" Lichtfilter, so müßten wir einen ähnlichen Verlauf erhalten. Die Versuche ergeben aber ein ganz anderes Bild. In der Fig. 1 sind die tatsächlichen Verhältnisse veranschaulicht. Die ausgezogene Kurve bezeichnet den Reaktionsverlauf (d. h. die Änderung des Konstantenwertes) für das innere Lichtfilter und die punktierte Kurve für das äußere Lichtfilter. In dem letzten Falle erhalten wir einen steilen Abfall der Lichtreaktionsgeschwindigkeit bis zur Dunkelgeschwindigkeit und in dem zweiten Falle erhalten wir bis zur Jodkonzentration von 27 mill.-norm. überhaupt keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit (s. Tab. 1), dann erfolgt erst ein Abfall, der etwa von 60 mill.-norm. Konzentration wieder geringer wird und einem Grenzwerte zuzustreben scheint. Man muß noch dazu bemerken, daß die Jod-Jodkaliumlösungen dem Beerschen Gesetze nicht folgen.

Wie zu ersehen, sind die Verhältnisse hier ziemlich verwickelt. Prof. Plotnikow macht zur Erklärung dieser Erscheinung die Annahme, daß der eine oder auch mehrere von den sich bildenden Jodkomplexen, die Reaktion positiv beschleunigen und, daß wir es somit hier mit einer positiven autokatalytischen Reaktion zu tun haben. Nehmen wir zunächst an, daß nur ein Komplex, nämlich der J_3' autokatalytisch wirkt; dann ist er als die photochemische aktive Komponente anzusehen und der Reaktionsmechanismus muß dann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kJ}{p}\left[1 - e^{-i_2 p x}\right](b - x)\, a^{2/3}.$$

Da i_2' für diese aktiven Strahlen sehr groß ist, so tritt sehr schnell eine vollständige Lichtabsorption ein und das Glied $e^{-i_2 p x}$ wird

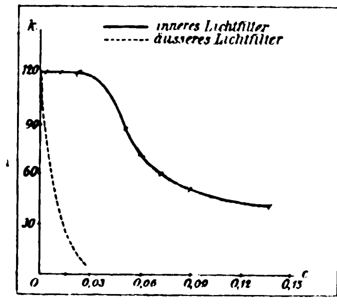


Fig. 1.

praktisch gleich Null sein. Die Gleichung erhält dann folgende einfache Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kJ}{p}(b - x)\, a^{2/3},$$

d. h. daß die Reaktion proportional der Sauerstoffkonzentration, der $a^{2/3}$ — Konzentration und der Lichtintensität verläuft, was auch in der Tat bis zur Jodkonzentration von 27 mill.-norm. zutrifft.

Fügt man kein freies Jod hinzu, so ist $x = 0$; das Glied in den großen Klammern wird gleich $1 - 1 = 0$ sein und die Reaktionsgeschwindigkeit muß demzufolge auch gleich Null sein. Mit anderen Worten heißt das, daß die Reaktion ohne Zufügen von freiem Jod überhaupt nicht beginnen kann. Wenn sie aber dies tut, so rührt das daher, daß diese Reaktion auch im Dunkeln verläuft und den nötigen Katalysator Jod, wenn auch in geringen Mengen, uns liefert. Könnten wir auf irgendwelche Weise die Bildung des freien Jods bei der Dunkelreaktion verhindern, so könnten wir die Reaktion auch im Lichte vollständig hemmen.

Bei großen Jodkonzentrationen erhält man, wie wir gesehen haben, die oben angeführte charakteristische Kurve. Dieselbe kann auf folgende Weise gedeutet werden, daß mehrere Jodkomplexe sich bilden und an diesem Lichtvorgang auf verschiedene uns noch unaufgeklärte

Weise teilnehmen. Die weiteren Untersuchungen können uns auf diese verwickelten Verhältnisse ein Licht werfen.

Zusammenfassung.

Durch diese Untersuchung ist vorläufig nur der Beweis gebracht, daß die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff eine „autokatalytische“ Lichtreaktion ist, bei der das sich bildende Jod als Katalysator auftritt.

II. Über den photochemischen Temperaturkoeffizienten von Chlor.

Von

A. v. Nasaroff.[1])

(Mit einer Figur im Text.)

Bei der Klassifikation der photochemischen Temperaturkoeffizienten wurde von J. Plotnikow[2]) darauf hingewiesen, daß in der dritten Gruppe der Klassifikation, die den mittleren Wert 1,40 ergibt, die Elemente Brom und Jod sich befinden. Da diese Elemente zu der siebenten Gruppe des periodischen Systems angehören, so war anzunehmen, daß ihr innerer Aufbau aus den Elektronen weitgehend ähnlich ist; demzufolge wurde von Plotnikow vorausgesagt, daß der Temperaturkoeffizient beim Chloratom auch gleich 1,40 sein wird. Diese Regelmäßigkeit gilt nur für den flüssigen Zustand; im gasförmigen und festen Zustand wird der echte photochemische Vorgang durch andere, wie Diffusion, Kernbildung usw. stark verdeckt.

Zur Prüfung dieser Frage wurde auf Veranlassung von Prof. Plotnikow von Herrn A. Nasaroff die Bestimmung des photochemischen Temperaturkoeffizienten bei der Reaktion zwischen Chlor und Zimtsäure ausgeführt. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah auf übliche Weise in dem Plotnikowschen Lichtthermostaten I.

Diese Chloraddition verläuft mit merklicher Geschwindigkeit auch im Dunkeln, deswegen wurde parallel auch der Dunkelvorgang gemessen und von dem gesamten Vorgang abgezogen. Diese Reaktion ergab eine kurze Induktionsperiode und verlief weiter praktisch linear. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde nur dieser linear verlaufende Teil benutzt.

In der Fig. 1 stellt die Kurve 1 den gesamten Verlauf, die Kurve II den Dunkelvorgang und die Kurve III den reinen Lichtvorgang dar. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

[1]) A. v. Nasaroff, Journ. russ. ph. ch. Ges. 47. 943. 1915.

[2]) J. Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chem. 78. 579. 1912; Photoch. Stud. (russ. Monogr.) Moskau 1912.



Reiner Lichtvorgang.

Temp.	R.-G.-Konstante	T. K.
1. Serie 18°	$45 \cdot 10^6$	1,406
8°	$32 \cdot 10^6$	
2. Serie 31°	$33 \cdot 10^6$	1,400
21°	$24 \cdot 10^6$	
3. Serie 29°	$59 \cdot 10^6$	1,400
19°	$42 \cdot 10^6$	
		Mittel 1,402

Wie zu ersehen, hat sich der Temperaturkoeffizient für Chlor entsprechend der Erwartung gleich 1,40 ergeben.

$$K = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

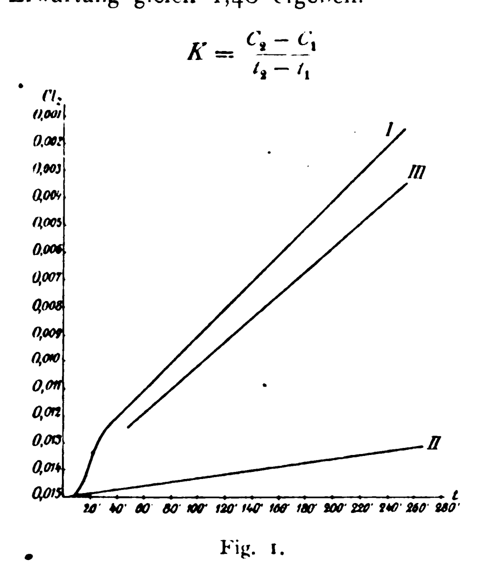


Fig. 1.

Schon im Jahre 1903 hat Slator[1]) den Temperaturkoeffizienten für die Benzolchlorierung gleich 1,5 gefunden. Da er aber den Dunkelvorgang nicht abgezogen hatte, so ist dieser Wert größer als der tatsächliche.

Fast gleichzeitig mit dieser Untersuchung wurde von Benrath und Tuchel[2]) die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten bei der Chlorierung des Wassers bestimmt und gleich 1,40 gefunden.

Auf diese Weise können wir die Voraussagung von Plotnikow als bestätigt ansehen.

Was die Reaktion der Chloraddition an Zimtsäure anbetrifft, so wurde sie in der Tetrachlorkohlenstofflösung ausgeführt. Der Tetrachlorkohlenstoff ist im Lichte zwar gegen Chlor empfindlich, aber die Geschwindigkeit dieser Chlorierung ist viel kleiner und da es sich hier

[1]) A. Slator, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**. 513. 1903.
[2]) Benrath u. Tuchel, Zeitschr. f. wiss. Phot. **13**. 383. 1913—1914.

um dieselbe Art der Reaktion handelt nämlich um eine Chloreinwirkung, so kann dieser Umstand auf unser Endresultat keinen schädlichen Einfluß ausüben.

Die dritte Gruppe der Plotnikowschen Klassifikation wird durch diese neuen Reaktionen noch vervollständigt und erhält folgende Gestalt:

Reaktion	Autor	Temperaturintervall	T. K.
$2\,HJ + O$ (in wässr. Lös.)	Plotnikow	5^0 bis 50^0	1,39
Jodoform + O_2 in Benzol	Plotnikow	3^0 bis 51^0	1,42
Jodoform + O_2 in Alkohol			1,42
Br_2 + Zimtsäure in Benzol	Plotnikow	6^0 bis 19^0	1,37
Br_2 + Zimtsäure in CCl_4		$1{,}5^0$ bis 19^0	1,41
Br_2 + Benzol	Plotnikow	6^0 bis 19^0	1,40
Cl_2 + Benzol	Slator	ähnlich	1,50
$Cl_2 + H_2O$	Benrath-Tuchel	5^0 bis 30^0	1,40
Cl_2 + Zimtsäure in CCl_4	Nasaroff	8^0 bis 31^0	1,40
Styrol (fest)	Lemoine	3^0 bis 35^0	1,34
		Mittel	1,40

III. Über den Temperatureinfluß auf die photographischen Platten.

Von

Georg v. Dalezki.[1])

Von Prof. J. Plotnikow wurde die Aufgabe gestellt den Temperaturkoeffizienten bei photographischen Platten in weißem und in monochromatischem Lichte, bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden und unter Berücksichtigung anderer Faktoren zu bestimmen.

Die Messungen geschahen in einer doppelwandigen Messingkammer, die innen mattschwarz bestrichen war. Die Wasserzirkulation von konstanter Temperatur unterhielt auch im Innern die gewünschte Temperatur konstant. Die Kassette mit der lichtempfindlichen Platte wurde auf einer Axe montiert. Gegenüber derselben befand sich das Objektiv mit einer Verschlußvorrichtung. Vor dem Apparat befand sich ein mattweißer Schirm, der seitwärts durch eine Uviollampe beleuchtet wurde. Ein kleines Viereck wurde auf die Platte projiziert. Durch Drehung der Platte rings um die Axe konnte man acht Aufnahmen machen. Die Monochromasie wurde mittels Gelatinelichtfilter von Potapenko[2]) erzielt. Die Temperaturschwankungen betrugen $\pm\,{}^1/_2{}^0$. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Schwärzungen wurden nach der von Plotnikow angegebenen Methode bestimmt. Dieselbe besteht darin, daß man ähnlich, wie bei der Bestimmung der Absorptions-

[1]) v. Dalezki, Russ. photogr. Ber. Odessa. 155. 1916.

[2]) Potapenko, Journ. russ. phys. chem. Ges. (4) 1916, s. ferner Abhandlung V.

konstante bei dem Pauspapier[1]) mittels des Krüssschen Polarisationsphotometer nach der Vertauschmethode verfährt. Auf dieselbe Weise wurde auch die Schwarzschildsche Konstante bestimmt.[2])

Die Messungen wurden an den Ilford-Platten ausgeführt.

Im ganzen wurden etwa 100 Versuche im Temperaturintervalle von 7° bis 64° ausgeführt. Die Endresultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

	Mittelwert d. T. K.
I. Weißes Licht (alle Strahlen d. Uviollampe)	1,06
„ „ lange Zeit getrocknete Platten	1,06
II. Mit Pinachrom sensibilisierten Platten:	
Blaues Licht $\lambda = 436\ \mu\mu$	1,04
Gelbes Licht $\lambda = 579\ \mu\mu$	1,08
Grünes Licht $\lambda = 546\ \mu\mu$	1,08
III. Platten, die vorher schwach vorbelichtet waren:	
Blaues Licht $\lambda = 436\ \mu\mu$	1,03
Grünes Licht $\lambda = 546\ \mu\mu$	1,04
Gelbes Licht $\lambda = 579\ \mu\mu$	1,04
Der allgemeine mittlere Wert ist gleich	**1,05**

Wie zu ersehen, ergaben nur die vorbelichteten Platten eine sehr geringe Verminderung des Temperaturkoeffizienten.

Zum Schluß seien hier die bisher erhaltenen Werte der Temperaturkoeffizienten zusammengestellt. Aus dieser Tabelle 2 ist zu ersehen,

Tabelle 2.

	Autor	Temperaturintervall	T. K.	
Photogr. Platten	Lumière	− 190° bis + 20°	1,03	
„ „	Schellen	− 32° bis 90°	1,00	
„ „	Padoa-Mervini	− 85° bis 15°	1,05	
„ „	Dalezki	7° bis 64°	1,06	} 1,05
Vorbelichtete Platten	Dalezki	7° bis 64°	1,04	
	Abney, Dewar	− 190 bis 200°	1,08	
		Mittel	1,05	

daß die Platten fast alle ein eindeutiges Resultat ergeben, nur bei den Papieren sind Abweichungen konstatiert worden, die einer weiteren Aufklärung bedürfen.

Für Silberzitratpapier haben Padoa und Mervini[3]) den T. K. für blaue Strahlen = 1,19 und für ultraviolette Strahlen = 1,07 gefunden.

---

[1]) J. Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chem. Photochem. Versuchstechnik. Akad. Verlag. Leipzig 1912.

[2]) J. Plotnikow, Photochem. Stud. (russ. Monographie). Moskau 1915. Russ. Phot. Ber. Odessa. 42. 1915.

[3]) Padoa u. Mervini, Gazetta chim. ital. 47. I. 288. 1917.

IV. Über quantitative Lichtfilter im Ultraviolett.

Von

N. v. Peskoff.[1])

(Mit 3 Figuren im Text.)

Die ersten Versuche, den unsichtbaren von dem sichtbaren Teil des Spektrums zu isolieren, rühren von Wood (1902) her; er benutzte zu diesem Zwecke eine dünne Schicht von metallischem Silber oder einen mit Paranitrosodimethylanilin gefärbtes Zelloidinfilm. Lehmann hatte (1910) einen Apparat konstruiert, der sehr gut den sichtbaren Teil des Spektrums abfiltrierte; das Filter besteht bekanntlich aus blauem Uviolglas und einer Lösung von $CuSO_4$ und Paranitrosodimethylanilin. Wie zu ersehen, kann dieses Filter für die Strahlen, die vom Uviolglase und den Farbstoffen nicht durchgelassen werden, nämlich die Strahlen,

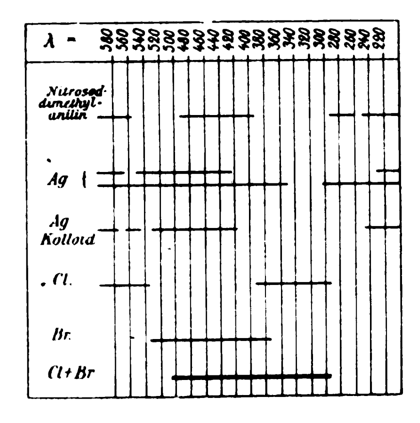


Fig. 1.

die über 300 $\mu\mu$ liegen, nicht durchlässig sein. Mir wurde von Prof. Plotnikow die Aufgabe gestellt, ein Lichtfilter über diese Grenze hinaus und womöglich ein monochromatisches aufzufinden. Die entsprechenden Farbstoffe mußten in den einfachsten Körpern, nämlich bei den Elementen zu suchen sein. Es schienen mir die beiden Haloide Chlor und Brom dazu am geeignetsten zu sein. Und das traf auch in der Tat zu. Wie aus der Figur 1 zu ersehen, ist eine Kombination von Chlor und Brom für die Strahlen über 300 $\mu\mu$ hinaus durchsichtig. (Die ausgezogenen Linien bedeuten die Absorption.)

In wässrigen Lösungen ergeben dagegen die beiden Körper eine viel schlechtere Durchlässigkeit im Ultraviolett, was wohl auf Bildung von Wasserkomplexen zurückzuführen ist. Die Bestimmung der Absorptionskonstanten geschah nach der photographischen Methode von Henri, die bekanntlich in dem photometrischen Aufsuchen gleicher

[1]) N. v. Peskoff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 47. 918. 1915.

Schwärzungen, die durch verschieden lange Exposition hervorgerufen wurden, besteht. Wie bekannt, gilt nach dem Schwarzschildschen Gesetze folgende Beziehung.

$$\frac{J_x}{J_0} = \left(\frac{t_0}{t_x}\right)^n = 10^{-ECX}$$

wo n die Schwarzschildsche Konstante, die nach der Plotnikowschen Methode bestimmt wurde, X die Schichtdicke, C Konzentration und E den Extinktionskoeffizienten oder nach der Plotnikowschen Bezeichnung, die dekadische Absorptionskonstante bedeuten.

Daraus folgt

$$E = \frac{n}{CX}(\log t_x - \log t_0).$$

Es wurden zu den Spektralaufnahmen die Wrattenschen Platten benutzt, wobei auf einer Platte 54 Spektren, unter denen 34 Absorptionsspektra waren, sich befanden. Die Reihenfolge der Aufnahmen war die folgende: Das Vergleichsspektrum, zwei Absorptionsspektra, wieder ein Vergleichsspektrum bei derselben Expositionszeit usw. Bei dem Vergleich der Schwärzungen wurde derart verfahren, daß das Spektrogramm durch einen Karton, in dem ein schmaler Streifen ausgeschnitten war, bedeckt wurde; durch diesen Spalt wurden die zwei Linien der dicht nebeneinanderliegenden Spektra mittels starker Lupe auf dem Beleuchtungskasten von Plotnikow verglichen.

Wie auch zu erwarten, war die Gesamtabsorption in beiden Fällen: Hintereinanderschaltung getrennter Lichtfilter von Chlor und Brom und Mischung derselben — die gleiche und die beiden Gase folgten dem Beerschen Gesetze. Bei der Mischung wurden die Konzentrationen von Chlor und Brom nach der Jannasch-Classenschen Methode bestimmt.

Es wurden viele Photogramme für die reinen Gase und ihre Mischungen aufgenommen und die Absorptionskonstanten, sowie für die einzelnen Bestandteile, sowohl auch für die Mischungen für verschiedene Wellenlängen bestimmt und auf Grund dieses Versuchsmaterials und entsprechend theoretischer Ableitungen die Pronzentgehalte der beiden Bestandteile derart berechnet, daß sie die günstigsten Bedingungen für die Herstellung des Lichtfilters ergeben sollten. Das ganze Zahlenmaterial und die mathematischen Ableitungen werden seinerzeit veröffentlicht; hier seien nur die Endresultate angegeben.

Es wurden folgende Molarkonzentrationen benutzt:

von Chlor		von Brom	
0,011	(I)	0,00105	(1)
0,022	(II)	0,0023	(2)
0,044	(III)	0,0046	(3)
0,088	(IV)	0,0092	(4)
0,176	(V)	0,0134	(5)

In der Tabelle sind die günstigsten Kombinationen angeführt:

Durchlässigkeit des Lichtes in Prozenten bei der Kombination

$\lambda = \mu\mu$	1. 3 III		2. 3/V		3. 5/I	
436	9,78	Mittel 16,47 %	4.74	Mittel 4,75 %	0,65	16,02 %
405	2,08		0,09		0,08	
365	1,59		0,00		2,41	
313	1,46		0,00		6,71	
302	1,46		0,00		5,67	
297	5,19	Mittel 83,53 %	0,041	Mittel 95,25 %	11,99	83,98 %
265	7,01		4,77		8,85	
259	37,6		58,81		29,34	
233	25,8		24,78		27,07	
226	7,35		6,84		6,81	

Fig. 2.

Fig. 3.

In der Fig. 2 sind diese Verhältnisse durch die entsprechenden Kurven veranschaulicht. Wie zu ersehen, ist die Kombination 2 (3/V) die günstigste; sie ergibt ein scharfes Maximum zwischen 250 bis 240 $\mu\mu$; das Photogramm (Fig. 3) dieser Mischung gibt uns dieses Maximum sehr deutlich wieder; die zweite Aufnahme entspricht der Mischung 3 (5/I).

Somit ist unsere Aufgabe als gelöst zu betrachten, indem ein praktisch monochromatisches Filter für das Wellenintervall 240 bis 250 $\mu\mu$ aufgefunden ist. Man kann dieses Ultraviolett-Chlor-Bromfilter ebenso für quantitative Untersuchungen, wie auch für Demonstrationszwecke verwenden.

V. Über die Herstellung der Lichtfilter.

Von

G. Potapenko.

Wie in wissenschaftlichen Laboratorien, so findet auch in der Praxis die Verwendung der Lichtfilter immer größere Verbreitung. Aus diesem Grunde ist es wichtig, im Besitze einer handlichen Methode zur Herstellung derselben zu sein. Universale Lichtfilter giebt es nicht, denn was für eine Lichtquelle gut ist, kann für die andere sich als vollständig unbrauchbar erweisen.

Von Prof. Plotnikow wurde mir die Aufgabe gestellt, quantitative Lichtfilter für das Uviollampenlicht herzustellen. Im Laboratorium bei quantitativen photochemischen Arbeiten bedient man sich größtenteils des Uviollichtes. Wegen des verhältnismäßig großen Abstandes der Quecksilberlinien voneinander fällt es nicht schwer, die entsprechenden Farbstoffkombinationen derart zu wählen, daß praktisch monochromatisches, wenn auch geschwächtes Licht, herausgeschnitten wird.

Am praktischsten schienen mir für diese Zwecke die Gelatinetrockenfilter zu sein. Zur Herstellung derselben muß man irgendeine Sorte von durchsichtiger guter Emulsionsgelatine benutzen. In der letzten Zeit wurde von der Firma Meister Lucius und Brüning eine sehr gute Sorte der Gelatine auf den Markt gebracht, die für die Filterherstellung sich besonders eignet.

Die harten Sorten trocknen schneller, die weichen langsamer aus; dafür geben aber die letzteren eine gleichmäßigere Schichtdicke. Die weichen Sorten können durch Waschen mit Alaun gehärtet werden. Am praktischsten ist eine 8 $^0/_0$ige Gelatinelösung zu verwenden, deren Schmelzpunkt etwa bei 30—32^0 liegt.

Die abgewogene Gelatinemenge wird etwa eine Stunde im Wasser gewaschen und dabei vorsichtig mit den Händen geknetet, um sie von in ihr enthaltenden Salzspuren zu befreien. Man kann nach Henderson die Auswaschung auch mit 1 $^0/_0$ Bromkaliumlösung vornehmen. Nachher fügt man das entsprechende Wasserquantum hinzu, erwärmt das Gemisch bis auf 35^0 und hält es bei dieser Temperatur so lange, bis eine volle, Auflösung stattgefunden hat. Um die etwaigen Fetteile zu entfernen läßt man die Lösung etwa 2 Stunden bei dieser Temperatur stehen; dann tritt das Fett an der Oberfläche auf.

Nachher läßt man die Lösung erkalten und erstarren; dann taucht man das Gefäß auf eine kurze Zeit in warmes Wasser ein und nimmt die erstarrte Masse heraus; mit dem Hornmesser wird die obere und untere Schicht etwa 5—10 mm abgeschnitten. Auf diese Weise werden noch manche Verunreinigungen entfernt; jetzt schmilzt man die Gelatine von Neuem und filtriert sie auf übliche Weise durch Flanell. Man kann zur Gelatine auch je nach Umständen ein wenig Alkohol etwa 5$^0/_0$ (zum Glanz) oder Glyzerin hinzufügen (damit das Zusammenziehen nicht so stark wird). Man muß dabei bemerken, daß Glyzerin das Ausbleichen der Farbstoffe befördert. Zur Herstellung der gefärbten

Gelatine vermischt man etwa 600 ccm 9 %ige Gelatinelösung und 100 ccm der Farbstofflösung und erhält dann die 8 % gefärbte Gelatinelösung. Auf 100 qcm Plattenfläche werden 7 ccm dieser Lösung genommen. Vor dem Aufgießen auf die Glasplatte muß diese Lösung auf 45° erhitzt werden; erst nachher wird das bestimmte Quantum mittels einer Pipette auf die Mitte der Platte aufgegossen. Die Platte muß streng horizontal aufgestellt sein; in einer Entfernung von etwa 3 cm wird diese Platte mit einer anderen, um sie vor Staub zu schützen, bedeckt. Nach dem Erstarren der Gelatine wird die Platte in einen Trockenschrank gebracht. Die Temperatur der Umgebung muß während der Manipulation etwa bei 20° gehalten werden. Verbreitet sich die Gelatine auf dem Glase schlecht, so fügt man ihr ein wenig Essigsäure hinzu.

Das Hauptaugenmerk muß auf die Reinheit der Plattenoberfläche gerichtet werden. Dieselbe muß durch Waschen mit HNO_3, Alkohol oder heißen Lösungen von Soda oder Borax und nachheriges Einreiben mit Alkohol sorgfältig von jeder Verunreinigung, insbesondere von Fettspuren befreit werden.

Will man die Gelatineschicht von der Glasplatte abziehen, so verfährt man folgendermaßen. Die Glasplatte wird erst mit einer Kollodiumschicht bedeckt, auf die eine Schicht von farbloser Gelatine aufgetragen wird. Die letztere hat folgende Zusammensetzung:

200 ccm einer 12 %igen Gelatinelösung wurden auf 40° erhitzt, worauf man derselben 5 ccm Essigsäure, 5 ccm Glyzerin und 70 ccm Alkohol hinzufügt. Nach dem Trocknen übergießt man die Platte wieder mit Kollodium und darauf erst wird die gefärbte Gelatine aufgetragen. Zum besseren Schutz kann diese Schicht nochmals mit Kollodium überzogen werden.

Die fertigen Lichtfilter werden mit Hilfe des Spektralphotometers an verschiedenen Stellen photometriert und auf diese Weise ihre Durchlässigkeit für bestimmte Wellenlängen bestimmt.

Was die Herstellung der entsprechenden Farbstoffmischungen anbetrifft, so wurde anfangs nach den Angaben von Hübl verfahren und später erst wurden eigene Mischungen benutzt. Es wurde eine Reihe Lichtfilter für verschiedene Spektralgebiete, für das Uviollicht, für photophische Zwecke und auch Aeskulinfilter für aerophotographische Zwecke hergestellt. Genaue Angaben über das entsprechende Zahlenmaterial werden seinerzeit veröffentlicht werden. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Eine ausführliche Abhandlung[1]) enthält eine eingehende Beschreibung der historischen Entwicklung dieser Frage und ist mit einem vollständigen Literaturverzeichnis versehen.

---

[1]) G. Potapenko, Journ. russ. phys. chem. Ges. **48**. 790. 1916.



VI. Über die Milchsilberemulsion.

Von

B. Maklakoff.[1])

Die Herstellung der lichtempfindlichen Gelatinetrockenpapiere ist im häuslichen und im Laboratoriumbedarf mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Viel leichter lassen sich die Milchsilberemulsionspapiere herstellen. Zu diesem Zweck werden folgende zwei Mischungen vorbereitet:

I.

Silbernitrat	2,3 gr
Zitronensäure . . .	0,3 gr
Dest. Wasser . . .	10 ccm.

Zu dieser Lösung wird konzentriertes Ammoniak solange zugefügt, bis der Niederschlag ganz aufgelöst wird und ein Überschuß von ein Paar Tropfen vorhanden ist.

II.

Sahne	40 ccm
KBr	2 gr
NaCl	0,3 gr

Diese Lösung wird bis zum Sieden erhitzt. Nachher wird zu dieser Lösung bei rotem monochromatischen Lichte die erste Lösung zugefügt. Das Gemisch wird auf eine Stunde in bis zum Sieden erhitztes Wasser gestellt. Darauf filtriert man es durch ein Flanelltuch und trägt es mittels eines weichen Pinsels auf ein Papier von guter Qualität auf. Diese Milchemulsion verbreitet sich im Gegensatz zu der Gelatineemulsion gleichmäßig von selbst auf dem Papier.

Nachdem das Papier getrocknet ist, wird es noch in destilliertem Wasser ausgewaschen. Jedes Auswaschen dauert etwa 10 Minuten und man wiederholt es etwa 6—7 Mal. Nachher wird das Papier wieder getrocknet und zum Kopieren verwendet.

Ein derartiges Papier gibt die Details und Halbtöne sehr gut wieder. Durch Variation des Prozentgehaltes der Bestandteile und der Versuchsbedingungen, kann man die Eigenschaften des Papiers in gewünschter Weise verändern. Es wäre von Interesse, dieses Verfahren derart auszuarbeiten, daß es für maschinellen Betrieb zu gebrauchen wäre. Wie zu ersehen, besitzt dieses Verfahren die Vorteile, daß die kostspielige Gelatine und die Jodide wegfallen. Das Verfahren selbst ist technisch sehr einfach.

[1]) Russ. photogr. Anzeiger, Odessa. S. 90. März 1916.

(Eingegangen am 15. September 1918.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVIII. Band. 1919. Heft 11 u. 12.

Über die Struktur des Bandenspektrums brennender Kohlenwasserstoffe.

Von

T. Heurlinger und E. Hulthén.

Mit 1 Figur.

§ 1. Den Gegenstand dieser Untersuchung bilden die im Gebiete λ 4400—3870 liegenden Teile ε, ζ, η der bekannten von Kayser (C + H)-Banden genannten Banden. Diese Banden sind von Eder und Valenta[1]) gemessen. Eingehend ist die Struktur von Herrn Mertens[2]) untersucht worden, dessen Arbeit aber unseres Wissens nicht veröffentlicht worden ist. Auch Fortrat, Deslandres und Burson haben sie, namentlich mit Rücksicht auf den Zeemaneffekt studiert.[3]) Diese Untersuchungen lassen vermuten, daß die Banden wesentliche Analogien mit der Wasserdampfbande λ 3064 und der grünen Bande des Magnesiumhydrids zeigen (vgl. § 2); zur Aufklärung ihrer Struktur sind aber größere Auflösung und vollständigere Messungen unbedingt notwendig. Wir haben deshalb die Banden mit dem Rowlandschen Konkavgitter des Instituts in den ersten drei Ordnungen photographiert.

Das Gitter hat 10000 Linien per inch, ist 13 cm breit und hat einen Krümmungsradius von 6,4 m. Die Aufstellung ist die Rowlandsche. Als Lichtquelle wurde eine Acetylengas-Luftflamme benutzt. Luft von einem Bläster und Acetylengas, gemischt mit Luft, traten durch zwei aneinander stoßende spaltförmige Öffnungen aus dem Brenner heraus. Dieser Brenner gab eine dünne, 8 cm lange Flamme mit einem etwa 1 cm hohen Konus. Der Brenner wurde dicht vor den Spalt gestellt und die Längsrichtung in die Linie Spalt—Gitter orientiert. Zur Verstärkung der Intensität wurde außerdem mit einem Konkavspiegel ein Bild der Flamme auf den Spalt geworfen. In der 2. Ordnung wurden in 6 Stunden die intensiven Teile der Bande überexponiert und viele früher nicht beobachteten Linien deutlich sichtbar, in der 3. Ordnung wurden in 5 Stunden die meisten Linien genügend exponiert. Die Temperatur des Gitters wurde mittels eines Thermostaten konstant gehalten.

Die Linien wurden nach internationalen Normalen gemessen. Die von der internationalen Vereinigung für Sonnenforschung empfohlenen Bedingungen für den Eisenbogen wurden möglichst genau erfüllt. Die Wellenlängen von starken Linien auf klarem Hintergrund dürften im allgemeinen bis auf 0,01 Å. richtig sein. Da in vielen Fällen, namentlich in der Gruppe η, der relative Fehler kleiner sein dürfte, geben wir die Schwingungszahlen mit zwei Dezimalen. Die aufs Vakuum reduzierten Schwingungszahlen[4]) der gefundenen Serien sind in Tabb. 1—6 zusammengestellt. Die vollständige Tabelle der Wellenlängen wird später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

§ 2. Nach Deslandres können die Linien eines Bandenspektrums im allgemeinen durch drei ganze Zahlen, m, n, p, bestimmt werden. Es gibt eine Klasse von Bandenspektren, in welcher jedem Wertsystem n, p, von der Feinstruktur abgesehen, eine und nur eine Linienserie entspricht, deren Frequenzen durch eine Entwicklung von der Form:

$$\nu = \nu_0 + c_1 m + c_2 m^2 + \ldots \quad (m = \ldots -2, -1, 0, +1 \ldots)$$

dargestellt werden können. Es gibt ferner eine zweite Klasse von Banden-

Tabelle 1.

m	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
1						
2	25680,86	25692,31	25706,11			
3	50,85	57,09	01,20	25707,33		
4	17,07	21,26	692,31	696,52	25793,29	25797,61
5	580,02	583,29	79,96	83,10	805,93	809,33
6	39,80	42,53	64,13	66,66	15,01	17,79
7	496,48	498,76	44,88	46,96	20,36	22,75
8	50,12	51,99	22,04	23,78	21,91	23,90
9	00,25	02,21	595,53	597,05	19,32	21,16
10	347,14	348,64	65,18	66,54	12,51	14,16
11	290,70	292,09	30,88	32,06	01,22	02,72
12	30,54	31,87	492,35	493,36	785,11	786,51
13	166,72	167,93	49,31	50,12	63,92	65,21
14	098,77	099,86	01,60	02,21	37,18	38,37
15			348,64	349,29	04,46	

Tabelle 2.

m	P_{11}	P_{12}	P_{21}	P_{22}
4	23088,71	23088,71		
5	63,15	63,69	23067,14	23068,15
6	38,39	39,30	41,58	42,80
7	14,42	15,80	16,92	18,56
8	2991,25	2993,20	2993,20	2995,43
9	68,87	71,54	70,55	73,40
10	47,67	50,83	48,94	52,41
11	27,21	31,14	28,26	32,46
12	07,82	12,40	08,56	13,55
13	889,32	894,71	889,82	895,66
14	71,93	78,05	71,93	78,90
15	55,21	62,31	55,21	62,94
16	39,49	47,64	39,49	48,04
17	24,74	33,98	24,74	34,33
18	10,89	21,30	10,89	21,30
19	797,99	09,43	797,99	09,43
20	85,58	798,51	86,20	798,51
21	74,31	88,23	75,04	88,23
22	63,64	78,93	64,41	78,93
23	53,54	70,21		70,21
24	44,69	62,39	45,61	62,39
25	37,14	54,83		54,83
26		48,10		48,10
27		41,58		41,58
28		36,10		36,10

Tabelle 3.

m	Q_{11}	Q_{12}	Q_{21}	Q_{22}
3	23173,03	23173,03		
4	76,04	76,36	23181,04	23181,74
5	79,43	80,07	83,30	84,10
6	83,32	84,48	86,41	87,59
7	87,98	89,42	90,34	91,95
8	93,24	95,13	95,13	97,28
9	99,00	201,59	200,50	203,25
10	205,52	08,75	06,70	09,84
11	12,63	16,45	13,49	17,69
12	20,22	24,86	20,98	25,90
13	28,37	33,93	29,01	34,79
14	37,33	43,49	37,33	44,19
15	46,51	53,70	46,51	54,30
16	56,19	64,31	56,19.	64,74
17	66,15	75,51	66,15	75,51
18	76,45	86,95	76,60	86,95
19	86,95	98,68	87,34	98,68
20		310,73		310,73
21	308,88	23,02	309,59	23,02
22	19,97	35,26	20,74	35,26
23	31,06	47,52	31,98	47,52
24	42,15		42,60	
25		71,85		71,85
26	63,44		64,59	
27	73,38		74,75	

Tabelle 4.

m	R_{11}	R_{12}	R_{21}	R_{22}
4	23292,40	23292,75	23297,31	23297,76
5	324,54	325,20	328,18	328,95
6	57,11	58,09	59,90	61,10
7	90,11	91,48	92,25	93,89
8	423,37	425,24	425,24	427,32
9	57,00	59,53	58,37	61,23
10	90,99	94,19	92,10	95,58
11	525,21	529,02	525,98	530,19
12	59,56	64,17	60,18	65,12
13	94,21	99,48	94,21	600,27
14	628,71	634,90	628,71	35,52
15	63,15	70,32	63,15	70,88
16	97,61	705,68	97,61	706,08
17	731,78	41,19	731,78	41,19
18	65,69	76,31	65,94	76,31
19	99,22	811,00	99,77	811,00
20	832,64	45,36	833,43	45,36
21	65,38	79,35	66,18	79,35
22	97,32	912,70	98,34	912,70
23	928,77	45,17	929,69	45,17
24	59,22	76,86	60,25	76,86

spektren, in welcher jedem Wertsystem n, p ein System von 6 Serien P_i, Q_i, R_i ($i = 1,2$) entspricht, zwischen denen charakteristische Be-

Tabelle 5.

m	P_{11}'	P_{12}'	P_{21}'	P_{22}'
6	23048,16	23049,22	23051,46	23052,52
7				
8	2999,98	01,98	01,98	04,10
9	76,98	22979,31	22978,52	22981,06
10	54,25	57,47	55,52	58,79
11		36,04		37,20
12	10,81	15,33	11,31	16,43
13				
14		875,76		876,69
15	850,08	57,30	850,08	57,30
16	30,73		30,73	
17	11,9	22,61	11,98	22,61
18	793,47		793,47	

Tabelle 6.

m	R_{11}'	R_{12}'	R_{21}'	R_{22}'
5	23322,58	23323,02	23325,96	23326,32
6	52,31	53,07	55,04	56,18
7	82,23	83,50	84,20	85,95
8	412,07	413,83	413,83	415,91
9	42,04	44,57	43,36	46,11
10	72,03	75,06	73,02	76,27
11	501,76	505,52	502,38	506,62
12	31,40	35,84	32,00	36,78
13	60,18	65,78	60,98	66,68
14	89,79	95,74	89,79	96,19
15	618,28	625,41	618,28	625,41
16	45,97	54,14	45,97	54,14
17	73,18	82,20	73,18	82,20
18	99,66	709,67	99,66	709,67
19	733,58		733,58	

ziehungen bestehen.[5]) Repräsentanten für diese Klasse sind die Banden des Magnesiumhydrids, die Wasserdampfbande λ 3064 und die Bande η der (C + H)-Banden. Ein ähnliches, aber komplizierteres System bilden die Gruppen ε, ζ der (C + H)-Banden.

§ 3. Zunächst betrachten wir die Bande η, welche bis auf einige wenige schwache Linien durch die Serien P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1, R_2 erschöpft wird.

Aus Tab. 7 erhellt, daß:

$$P_2 - P_1 = R_2 - R_1 = Q_2 - Q_1 + 2\,\varepsilon\,(m),$$ [6])

wo $2\,\varepsilon\,(m)$ eine Funktion von m bedeutet, die wenigstens für kleine Werte von m klein im Vergleich mit dem Komponentenabstand ist. $P_2 - P_1$ und $R_2 - R_1$ scheinen sich einem konstanten Grenzwert zu nähern. Wir setzen:

$$P_2 - P_1 = 2\,\varphi\left(\frac{1}{m}\right),$$

wo φ eine Funktion von m bedeutet, die wenigstens für nicht zu kleine m nach fallenden Potenzen von m entwickelt werden kann. Die Differenzen $R_1 - Q_1$ und $Q_1 - P_1$ sind für kleine m sehr nahe lineare Funktionen

Tabelle 7.

m	P_2-P_1	Q_2-Q_1	R_2-R_1	m	$P_{12}-P_{11}$	$Q_{12}-Q_{11}$	$R_{12}-R_{11}$	$P_{22}-P_{21}$	$Q_{22}-Q_{21}$	$R_{22}-R_{21}$
				4		0,32	0,35		0,70	0,45
1				5	0,54	0,64	0,66	1,01	0,80	0,77
2	11,45			6	0,91	1,16	0,98	1,22	1,18	1,20
3	6,24	6,13		7	1,38	1,34	1,37	1,64	1,61	1,64
4	4,19	4,21	4,32	8	1,95	1,89	1,87	2,23	2,15	2,08
5	3,27	3,14	3,40	9	2,67	2,59	2,53	2,85	2,75	2,86
6	2,73	2,53	2,78	10	3,16	3,23	3,20	3,47	3,28	3,48
7	2,28	2,08	2,39	11	3,93	3,82	3,81	4,14	4,20	4,21
8	1,96	1,74	1,99	12	4,58	4,64	4,61	4,99	4,92	4,94
9	1,87	1,52	1,84	13	5,39	5,56	5,27	5,84	5,78	6,06
10	1,50	1,36	1,65	14	6,12	6,16	6,19	6,97	6,86	6,81
11	1,39	1,18	1,50	15	7,10	7,19	7,17	7,73	7,79	7,73
12	1,33	1,01	1,40	16	8,15	8,12	8,07	8,55	8,55	8,47
13	1,21	0,81	1,29	17	9,24	9,36	9,41	9,59	9,36	9,41
14	1,09	0,61	1,19	18	10,41	10,50	10,62	10,41	10,35	10,37
15		0,65		19	11,44	11,73	11,78	11,44	11,34	11,23
16				20	12,93	—	12,72	12,31	—	11,93
17				21	13,92	14,14	13,97	13,19	13,43	13,17
18				22	15,29	15,29	15,38	14,52	14,52	14,36
19				23	16,67	16,46	16,40	—	15,54	15,48
20				24	17,70			16,78	—	16,61

von m, weshalb wir für sie steigende Potenzserien ansetzen. Für die elf ersten gemessenen Linien gilt mit einem mittleren Fehler von 0,017:

$$R_1 - Q_1 = 0{,}61 + 24{,}914\, m + 0{,}0906\, m^2 - 0{,}01144\, m^3,$$
$$Q_1 - P_1 = -25{,}10 + 25{,}220\, m + 0{,}0046\, m^2 - 0{,}00952\, m^3.$$

Wie in der Wasserdampfbande scheinen für die Darstellung der Mittelwerte $\frac{1}{2}(P_1 + P_2)$, $\frac{1}{2}(Q_1 + Q_2)$, $\frac{1}{2}(R_1 + R_2)$ steigende Potenzserien geeignet. Wir setzen demnach:

$$P_1 = \pi(m) - \varphi\left(\frac{1}{m}\right),$$
$$P_2 = \pi(m) + \varphi\left(\frac{1}{m}\right),$$
$$Q_1 = \chi(m) - \varphi\left(\frac{1}{m}\right) + \varepsilon(m),$$
$$Q_2 = \chi(m) + \varphi\left(\frac{1}{m}\right) - \varepsilon(m),$$
$$R_1 = \varrho(m) - \varphi\left(\frac{1}{m}\right),$$
$$R_2 = \varrho(m) + \varphi\left(\frac{1}{m}\right),$$

wo π, χ, ϱ steigende Potenzreihen sind, die wir für kleine m durch Polynome 2. oder 3. Grades ersetzen. Für die elf ersten gemessenen Dubletten gilt mit einem mittleren Fehler von 0,031:

$$\frac{1}{2}(Q_1 + Q_2) = \chi_0 + \chi_1 m + \chi_2 m^2 + \chi_3 m^3 = 25716{,}74 - 0{,}202\, m - 1{,}248\, m^2 - 0{,}0241\, m^3\,.$$

Da

$$R_1 - Q_1 = \varrho_0 - \chi_0 + (\varrho_1 - \chi_1)\, m + (\varrho_2 - \chi_2)\, m^2 + (\varrho_3 - \chi_3)\, m^3 - \varepsilon(m),$$
$$Q_1 - P_1 = \chi_0 - \pi_0 + (\chi_1 - \pi_1)\, m + (\chi_2 - \pi_2)\, m^2 + (\chi_3 - \pi_3)\, m^3 + \varepsilon(m)$$

und $\varepsilon(m)$ schätzungsweise gleich 0,017 m ist, so folgt:

$$\varrho_1 - 24{,}73, \quad \pi_1 = -25{,}41, \quad \pi_0 - \chi_0 = 25{,}10, \quad \varrho_0 - \chi_0 = 0{,}61 \,.$$

Es ist also:

$$\chi_1/\pi_1 \, (= 8{,}10^{-3}) \ll 1 \tag{1}$$

und angenähert:

$$\varrho_0 = \chi_0; \tag{2}$$

$$\pi_0 - \chi_0 = -(\pi_1 - \chi_1); \tag{3}$$

$$\varrho_1 - \chi_1 = \chi_1 - \pi_1; \tag{4}$$

$$\pi_2 = \chi_2 = \varrho_2 \,. \tag{5}$$

Die Abweichung von der Gleichung (2) beträgt 0,6; für die übrigen sind die Abweichungen in Prozent bzw. 0,5, 1,1, 7. Da $\chi_1/\pi_1 \ll 1$ ist, gelten die Gleichungen (3) und (4), obwohl weniger genau, auch wenn χ_1 fortgelassen wird. Um zu entscheiden, ob die Einführung von χ_1 berechtigt und die verbesserte Übereinstimmung kein Zufall ist, wäre eine genaue Untersuchung von mehr Spektren dieses Typus nötig.

§ 4. Die Gruppen ε und ζ bestehen aus einem System von zwölf intensiven Serien P_{ij}, Q_{ij}, R_{ij} $(i, j = 1, 2)$ und einem ähnlichen System von zwölf schwachen Serien P'_{ij}, Q'_{ij}, R'_{ij}, von denen wir nur die P'- und R'-Serien (unvollständig) identifiziert haben. Die Bande wird hierdurch im wesentlichen erschöpft. Die isolierte Liniengruppe bei λ 4324 haben wir doch nicht mit Sicherheit deuten können.

Aus Tab. 7 geht hervor, daß:

$$P_{12} - P_{11} = Q_{12} - Q_{11} = R_{12} - R_{11}, \tag{6}$$

$$P_{22} - P_{21} = Q_{22} - Q_{21} = R_{22} - R_{21} \,. \tag{7}$$

Die Abweichungen von diesen Gleichungen liegen innerhalb der möglichen Meßfehler. Z. B. sind die mittleren Abweichungen der Glieder in (6) vom Mittelwert 0,07, 0,045, 0,06. Die relativen Ordnungszahlen der P-, Q- und R-Serien werden eindeutig bestimmt, wenn wir feststellen, daß in (6) und (7) gleichen Differenzen gleiche Ordnungszahlen entsprechen sollen.

Aus Fig. 1 erhellt, daß in guter Näherung:

$$Q_{22} - Q_{12} = R_{22} - R_{12} \,. \tag{8}$$

Diese Differenzen scheinen sich einem konstanten Grenzwert (merklich 0) zu nähern und variieren übrigens nach der bekannten Hyperbelform, die eine Darstellung nach fallenden Potenzen von m erfordert. Dasselbe gilt von $P_{22} - P_{12}$, welche Differenz von derselben Größenordnung ist, aber von den früheren systematisch abweicht. Damit die Kurve $P_{22} - P_{12}$ mit $Q_{22} - Q_{12}$ und $R_{22} - R_{12}$ möglichst nahe zusammenfällt, muß sie um $^1/_2$ nach kleineren Ordnungszahlen verschoben werden. Was die Komponentenabstände betrifft, sind also für die P-Serien die oben benutzten und die um eine Einheit verkleinerten Ordnungszahlen gleichberechtigt, während die Wahl der relativen Ordnungszahlen der Q- und R-Serien bestätigt wird.

Die Differenz $R_{22} - Q_{22}$ ist für kleine m nahe linear, für die Linien 4 bis 22 gilt mit einem mittleren Fehler von 0,06:

$$(9) \qquad R_{22} - Q_{22} = -1{,}11 + 29{,}520\, m - 0{,}0369\, m^2 - 0{,}00498\, m^3.$$

Indem wir für die Mittelwerte $\frac{1}{2}(P_{12} + P_{22})$, $\frac{1}{2}(Q_{12} + Q_{22})$, $\frac{1}{2}(R_{12} + R_{22})$ steigende Potenzserien annehmen, setzen wir unter Berücksichtigung der Gleichungen (6), (7), (8):

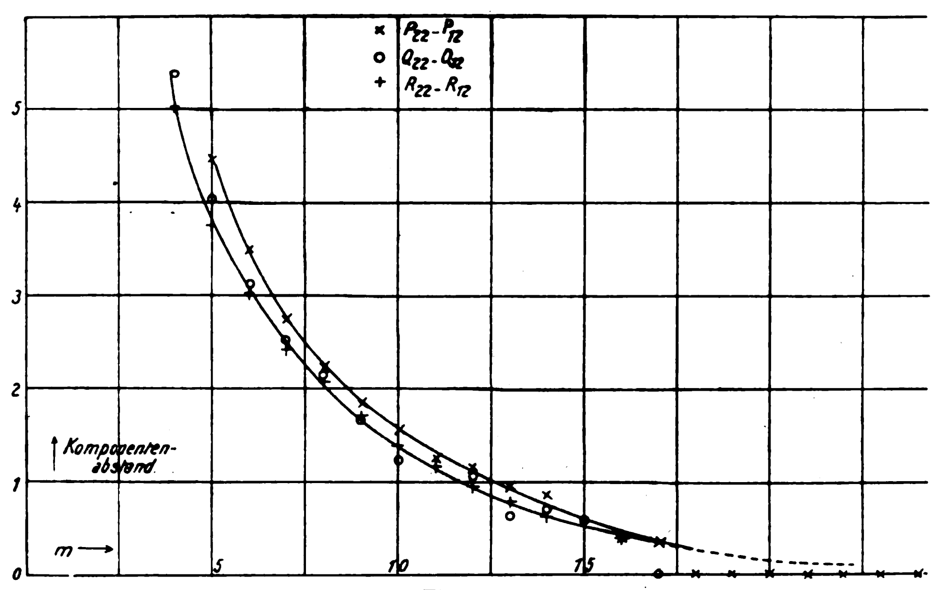


Fig. 1.

$$P_{12} = \pi(m) - \psi\left(\frac{1}{m}\right), \qquad P_{11} = P_{12} - A_1(m),$$

$$P_{22} = \pi(m) + \psi\left(\frac{1}{m}\right), \qquad P_{21} = P_{22} - A_2(m).$$

$$Q_{12} = \chi(m) - \varphi\left(\frac{1}{m}\right), \qquad Q_{11} = Q_{12} - A_1(m),$$

$$Q_{22} = \chi(m) + \varphi\left(\frac{1}{m}\right), \qquad Q_{21} = Q_{22} - A_2(m),$$

$$R_{12} = \varrho(m) - \varphi\left(\frac{1}{m}\right), \qquad R_{11} = R_{12} - A_1(m),$$

$$R_{22} = \varrho(m) + \varphi\left(\frac{1}{m}\right), \qquad R_{21} = R_{22} - A_2(m),$$

wo A_1, A_2, ψ, φ, π, χ, ϱ Funktionen von m sind (andere als in § 3), von denen ψ und φ wenigstens für größere m-Werte in fallende, π, χ, ϱ wenigstens für kleine m-Werte in steigende Potenzserien entwickelt werden können. Für größere Werte von m weichen π, χ, ϱ beträchtlich von Polynomen 2. und 3. Grades ab. Nun ist eine Formel, die für kleine m sich an die wahre Reihenentwicklung möglichst nahe anschließt, interessanter als eine Interpolationsformel, die eine möglichst kleine quadratische Fehlersumme für alle Linien gibt. Wir haben deshalb die Koeffizienten nach einer graphischen Methode bestimmt, die im wesentlichen darauf hinaus-

kommt, erst die höheren Glieder des Polynoms zu bestimmen und dann die niedrigen, wobei die Linien mit großen Ordnungszahlen nicht berücksichtigt werden, wenn sie systematische Abweichungen zeigen. In dieser Weise finden wir:

$$(10) \quad \tfrac{1}{2}(P_{12} + P_{22}) = \pi_0 + \pi_1 m + \pi_2 m^2 = 23205{,}49 - 30{,}437\, m + 0{,}505\, m^2,$$

$$(11) \quad \tfrac{1}{2}(R_{12} + R_{22}) = \varrho_0 + \varrho_1 m + \varrho_2 m^2 + \varrho_3 m^3 = 23175{,}98 + 27{,}975\, m + 0{,}508\, m^2 - 0{,}0116\, m^3.$$

Aus (9),(10), (11) folgt:

$$\chi_1 = -1{,}55, \quad \varrho_1 - \chi_1 = 29{,}52, \quad \pi_1 - \chi_1 = -28{,}89.$$

Es ist also:

$$(1') \qquad \chi_1/\pi_1 \,(= 0{,}05) \ll 1$$

und angenähert:

$$(2') \qquad \varrho_0 = \chi_0,$$

$$(3') \qquad \pi_0 - \chi_0 = -(\pi_1 - \chi_1),$$

$$(4') \qquad \varrho_1 - \chi_1 = \chi_1 - \pi_1,$$

$$(5') \qquad \pi_2 = \chi_2 = \varrho_2.$$

Die Abweichung von der Gleichung (2′) bertägt 1,1; für die übrigen sind die Abweichungen in Prozent bzw. 2,1, 2,1, 0,7. Ohne χ_1 würde die Übereinstimmung in (3′) und (4′) wesentlich schlechter werden. Da die Abweichungen immerhin beträchtlich sind, ist indessen der Wert der verbesserten Übereinstimmung zweifelhaft. Die Abweichungen werden eventuell eingehend untersucht werden, wenn wir über ein größeres Material von Spektren dieses Typus verfügen.[7])

In allen angeführten Serien ist der Intensitätsverlauf der bekannte: Die Intensität nimmt anfangs zu, erreicht ein Maximum (etwa bei der achten Linie) und nimmt dann ab. —

Dem diensttuenden Direktor des Instituts, Herrn Privatdozenten Dr. M. Siegbahn, danken wir verbindlichst für die freundliche Bereitwilligkeit, mit der er die nötigen Apparate zur Verfügung gestellt hat.

Anmerkungen.

1) J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge z. Photochemie u. Spektralanalyse, S. 345.

2) Siehe Kaysers Handb. V. 231.

3) R. Fortrat, Ann. de phys. **8.** 391. 1915; H. Deslandres et V. Burson. C. R. **157.** 1105. 1913, **158.** 1851. 1914.

4) Bei der Reduktion wurde die von Kayser aufgestellte Tabelle nach Umrechnung auf 15⁰ benutzt.

5) Vgl. T. Heurlinger, Arkiv för Mat., Astr. och Fysik, Bd. 12, und für die zweite Klasse eine demnächst erscheinende Dissertation.

6) Anm. bei der Korr.: Etwas genauer als die erste dieser Gleichungen gilt die Formel (1) S. 30 in der Diss. (Lund 1918) von Heurlinger.

7) Anm. bei der Korr.: In einer demnächst in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Notiz versucht der eine von uns die Beziehungen (2)—(5), (2′)—(5′) theoretisch zu deuten. (Inzwischen erschienen: Phys. Z. **19.** 316. 1918.)

Lund, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1918.

(Eingegangen 31. Mai 1918.)

Über Quantenabsorption.

Von

Witold Kasperowicz.

Es sei ein Strahlungsfeld S im Gleichgewichtszustande gegeben. Die Verteilung der Elemente des Strahlungsfeldes sei durch eine Zufallsfunktion dargestellt. Die mittlere kinetische Energie der Strahlungselemente

$$\frac{\triangle \overline{m}\, \bar{v}^2}{2}$$

ist durch die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ der Elemente gegeben, welche größer als die für den betrachteten Zustand geltende Lichtgeschwindigkeit c ist.

$$\bar{v} > c$$

Die mittlere Energie u_s eines Strahlungselementes sei

$$u_s = \frac{\varepsilon_s}{e^{\frac{\varepsilon_s}{kT}} - 1}$$

wo ε_s ein Strahlungsquantum und k eine Strahlungskonstante ist. Das Strahlungsquantum ε_s sei proportional der Frequenz ν der Strahlungselemente,

$$\varepsilon_s = h_s \nu$$

wo h_s ein Wirkungsquantum der Strahlung ist. Das Wirkungsquantum h_s läßt sich auf folgende Weise erklären. Das Strahlungsfeld sei unstetig gedacht, wobei der Energieaustausch durch „Stoß" stattfindet, die mittlere Wirkung eines solchen Stoßes bildet das Wirkungsquantum

$$h_s = \frac{\sum_1^n h_s', h_s'', \ldots h_s^{(n)}}{n}$$

Das Wirkungsquantum h_s dürfte also eine Funktion des Zustandes des Strahlungsfeldes sein, diese Annahme ist jedoch bei genügend langsamer quasistationärer Veränderung des Zustandes des Strahlungsfeldes überflüssig. Das Wirkungsquantum ist vom wahrscheinlichsten Wert der Wirkung des Strahlungsfeldes abhängig, da aber kein absolutes bzw. relativ-absolutes Bezugssystem zur Ermittlung einer Verschiebung dieses Wertes vorhanden ist, so gilt auch dieses Wirkungsquantum als konstant.

$$h_s = \text{const.}$$

Diese Annahme besagt, daß eine Anwendung des ersten Hauptsatzes auf das Strahlungsfeld a priori nicht nötig ist, der Zufall hat gegenüber dem Gesetz ein Vorrecht. Anders gesagt: es genügt anzunehmen, daß eine Energieverteilung im Strahlungsfeld nach einer Zufallsfunktion vorhanden ist; zum Erhalten von physikalischen Gesetzen ist es gleichgültig, ob die Energie des Strahlungsfeldes dem Prinzip von

der Erhaltung der Energie folgt, ob bei Wechselwirkung zwischen einzelnen Strahlungselementen die Gültigkeit des Prinzips bewahrt wird oder nicht. In letztem Grunde sind die physikalischen Erscheinungen auf den Zufall angewiesen, ein mittlerer Zufallswert bildet schon die Grundlage zu einem physikalischen Gesetz.

Die Frequenz ν der Strahlungselemente läßt sich physikalisch dadurch darstellen, daß man sie gleich der Anzahl der Wirkungen pro Zeiteinheit annimmt; ν ist also die Wirkungszahl. Die Wirkungszahl ist gleich der Stoßzahl pro Zeiteinheit (Stoßtheorie der Strahlung).[1] Daraus folgt ohne weiteres die Erklärung der Quantelung des Strahlungsfeldes in Funktion der Frequenz,

$$\varepsilon_s = h_s \nu = h_s n,$$

wo n die Anzahl der Stoßwirkungen ist; die Frequenz ist durch die Wirkungszahl bestimmt.

$$\nu = n.$$

Die Verteilung der Strahlungsquanten ist durch die Verteilung der Wirkungen (Stöße) im Strahlungsfelde gegeben, für die beiden gilt dieselbe Verteilungsfunktion. Ein Strahlungsquantum ε_s ist also ein zeitliches Gebilde, welches sich zeitlich aus einer Anzahl von Wirkungsquanten h_s zusammensetzt.

$$\varepsilon_s = f(t) \qquad \varepsilon_s = \sum_1^n h_s,$$

wo n eine positive und ganze Zahl ist.

Die Analogie zwischen dem Wirkungsquantum der Strahlung h_s und dem Planckschen Wirkungsquantum h dürfte durch tieferen Zusammenhang begründet sein. Das Plancksche Wirkungsquantum h folgt aus Wechselwirkung zwischen Materie bzw. Elektronen und Strahlung; das hier betrachtete Wirkungsquantum der Strahlung h_s dagegen aus der Betrachtung des Strahlungsfeldes allein, so daß h_s kleiner als h sein muß

$$h_s < h.$$

Das Plancksche Wirkungsquantum h, welches im weiteren auch als Emissionsquantum h_e (Wirkungsquantum der Emission) bezeichnet wird, besteht aus einer Anzahl von Wirkungsquanten der Strahlung h_s (Absorptionsquantum, Unterquantum $\triangle h$),

$$h = h_e \qquad h = n_a h_s,$$

wo n_a eine ganze Zahl a ist,

$$\frac{h_e}{h_s} = a,$$

die Zahl n_a ist bei Energiequanten ε_e eine ganze Zahl, welche größer als a ist. Im besonderen Falle, bei gleicher Frequenz der Emission und der Absorption, ist die Zahl n_a ein gerades Vielfaches der Zahl a, proportional der Frequenz.

[1]) W. Kasperowicz, Stoßtheorie der Strahlung. Schweiz. elektrotechnische Zeitschrift. S. 194—195. 1918.



Die Absorption der Strahlungsenergie durch einen Oszillator bzw. ein Elektron erfolge quantenhaft und stoßweiße; es gilt dann die Beziehung

$$\triangle h = h_s = \frac{\triangle m \bar{v}^2}{2} = \frac{m v_s^2}{2},$$

wo m die Masse des Elektrons ist und v_s der dem Elektron durch „Absorption" aufgeprägte Geschwindigkeitszuwachs, wobei die Eigengeschwindigkeit des Elektrons gegenüber $\bar{v}^2$ zu vernachlässigen sei. Die Masse des Elektrons sei ein Vielfaches der Masse eines Strahlungsquantums,

$$m = \sum_{\triangle m}^{m_n} \triangle m,$$

wobei m eine Fluktuationsverdichtung des Strahlungsfeldes ist.

Durch Absorption eines Strahlungsquantums wird die Masse des Elektrons m um die Masse des Strahlungsquantums (Unterquantums $\triangle m$) größer, wobei eine quantenhafte Veränderung der Masse stattfindet

$$m_1 = m + \triangle m.$$

Wenn die Absorption bis zur Emission erfolgt, etwa bis zur Zeit t_1, so ist die totale absorbierte Energie

$$E = \int_{t_0}^{t_1} d \triangle h,$$

da aber die Absorption quantenhaft stattfindet, so ist

$$E = \sum_{t_0}^{t_1} \triangle h = \sum_{1}^{n} \triangle h,$$

wo die Zahl n die Anzahl der Stoßabsorptionen bzw. der aufgenommenen Unterquanten in der Zeit $t_0 - t_1$ bedeutet.

Es treffe auf ein Elektron eine monochromatische Strahlung von einer Frequenz ν; diese Strahlung ist dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wirkung konstant ist,

$$\varepsilon_s = h_s \nu = \text{const.}, \quad \nu = \text{const.} = n$$

und die Strahlungselemente etwa in regelmäßigen Zeitabständen auftreffen. Die monochromatische Strahlung ist dann durch Regelmäßigkeit (Gleichheit der Zeitabstände) ausgezeichnet, die Zeit zwischen den Wirkungen ist konstant,

$$t_{01} = t_{12} = t_{23} = \ldots = t_{mn} = \text{const.},$$

die Frequenz dieser monochromatischen Strahlung ist durch die Anzahl der Wirkungen pro Zeiteinheit gegeben. Die Absorption eines Energiequantums

$$\varepsilon - h_e \nu$$

kann zeitlich verschieden schnell erfolgen; es sei angenommen, daß der Absorptionsprozeß während der Dauer einer einzelnen Strahlungs-

schwingung ununterbrochen stattfindet, was ohne weiteres aus der Annahme von Unterquanten folgt, dann ist die pro Schwingung absorbierte Energie e_a gleich der „Dichte" der Unterquanten, also der Anzahl der gleichzeitig auftreffenden Quanten,

$$e_a = n_{(a)} \triangle h\,,$$

die Dauer der Absorption eines Emissionsquantums h_e ist dem Quotient

$$\frac{a}{n_{(a)}}$$

proportional; die Absorptionsdauer t_a ist in gewissem Sinne von der Frequenz ν abhängig: die einzelnen Unterquanten können augenblicklich absorbiert werden,

$$\triangle t_a = 0\,,$$

da aber die Unterquanten in zeitlichen Abständen ankommen, so besteht auch ein zeitlicher Unterschied zwischen der ersten und der letzten Absorption, woraus eine scheinbare Absorptionsdauer erfolgt. Diese Absorptionsdauer t_a ist ein gerades Vielfaches der Dauer einer Frequenz,

$$t_a = \frac{m}{\nu}\,,$$

wo m eine ganze Zahl ist; wenn

$$n = 1\,,$$

so ist

$$t_a = \frac{1}{\nu}\,,$$

die Absorption erfolgt während einer einzigen Schwingung; allgemein ist die Dauer t_a der Absorption eines Energiequantums $\varepsilon = h_e \nu$ gleich

$$t_a = \frac{a}{n_{(a)} \nu}\,,$$

woraus erfolgt, daß je größer die Frequenz, desto kürzer die Absorptionsdauer ist; desto größer ist aber die aufgenommene Energie.

Wenn man annimmt, daß ein Oszillator von konstanter Frequenz eine quantenhafte Absorption und Emission aufweist, so erfolgt auch eine räumliche und zeitliche Quantelung der Strahlungserscheinungen; die Änderung der Bewegung eines Elektrons erfolgt unstetig, es besteht eine quantenhafte Änderung der Geschwindigkeit des Elektrons, welche den Begriff der Beschleunigung ersetzt. Da auch die Masse quantenhaft veränderlich ist, so tritt an Stelle von Differentialquotienten zweiter Ordnung

$$m \frac{d^2 v}{dt^2} \quad \ldots$$

eine einfache Quantengleichung. In einer folgenden Veröffentlichung werden die Grundlagen einer Quantendynamik bzw. einer Quantenphysik untersucht.

(Eingegangen am 18. September 1918.)



Die ultraviolette Absorption von Pyridin, α-Picolin, β-Picolin und Piperidin.

Von

Ernst Herrmann.

Einleitung.

Während man bei den Emissionsspektren die Zentren der Emission schon mit großem Erfolg studiert und in den das Atom umschwirrenden negativen Elektronen erkannt hat, ist man bei den Absorptionsspektren noch im unklaren, worin man die eigentlichen Ursachen dieser Erscheinung zu suchen hat. Man nimmt wohl allgemein an, daß im Molekel durch Resonanz gewisse Teile zum Mitschwingen erregt werden. Bei den Linienspektren hat man feststellen können, welche Kräfte im Atom herrschen, z. B. wie das Verhältnis zwischen Masse und elektrischer Ladung ist, hat doch der Zeemann-Effekt gezeigt, daß es sich hier um elektromagnetische Kräfte handelt. Bei den Bandenspektren von komplizierten Verbindungen dagegen bekommt man ein unerwartet einfaches Spektrum, was darauf schließen läßt, daß hier die optische Resonanz nicht in den einzelnen Atomen eintritt, sondern durch die Kräfte bedingt ist, die zwischen diesen Atomen und ganzen Atomgruppen wirken und die auch in der Chemie relativ viel einfacheren Gesetzen folgen. Um etwas von dem Wesen dieser Kräfte zu erfahren, studiert man die Schwingungen, indem man das Molekel kleinen Variationen, zunächst in der Masse, unterwirft. Das Gebiet, auf dem man solche konstitutionellen Eigenschaften am meisten untersucht hat, ist das Gebiet der organischen Chemie und vor allem das Gebiet der Isomerie; denn dort pflegt man mit Atomgruppen usw. zu operieren und erhält dann oft bei Einführung ein und derselben Atomgruppe sich ganz verschieden verhaltende Körper, ein Zeichen, wie sehr empfindlich das Molekel darin ist, wo die Gruppe eingeführt wird. So glaubte man auch in der organischen Chemie, und vor allem in der Benzolreihe, nach einer Beziehung zwischen Konstitution und Absorption suchen zu können, und dachte dann schon, daß der Resonator in der zyklischen Struktur oder in der Doppelbindung zu erkennen sei. Es sind denn so auch eine ganze Reihe von Untersuchungen von Chemikern gemacht worden, aber ohne entscheidende Resultate. Die Stoffe, die zur Untersuchung herangezogen wurden, wurden bald kompliziert aufgebaute organische Verbindungen, und da diese meist unscharfe Spektren haben, beschränkte man sich auf allgemeine Lagebeziehung. Empfehlenswerter dagegen ist es, scharfe Spektren, deren sich zwar wenig finden, möglichst genau mit den physikalischen Hilfsmitteln zu untersuchen. Man wird zunächst nach Stoffen forschen, die ein wirklich charakteristisches Spek-

trum aufweisen, und bei denen dann nach spezifischen Gesichtspunkten suchen, die die Spektren untereinander in Beziehung zu bringen gestatten. Zu diesem Zwecke eignet sich für die ersten Versuche der Quarzspektrograph; gestattet doch seine bedeutende Lichtstärke, ein großes Versuchsmaterial zur Orientierung herbei zu bringen. Sind dann die günstigsten Versuchsbedingungen, mitunter erst nach einer langen Reihe von Aufnahmen, erkannt, so kann man die Untersuchung am Gitter (größter Dispersion) vornehmen; dadurch kann man die Wellenlängen und somit auftretende typische Differenzen mit größerer Genauigkeit endgültig festlegen.

Vorliegende Arbeit, die ich auf Veranlassung von Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser unternahm und die sich mit der ultravioletten Absorption von Pyridin, α-Picolin, β-Picolin und Piperidin im dampfförmigen Zustand wie in Lösungen beschäftigt, schließt sich an die früheren im Bonner Physikalischen Institut ausgeführten Arbeiten über die Absorption der Benzolderivate an.

Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung der Spektren stand mir ein großer Quarzspektrograph der Firma Ad. Hilger, Ldt. London, zur Verfügung. Bei demselben sind Kollimator- und Kassettenrohr auf einer eisernen Schiene fest aufmontiert, so daß der Winkel, den beide miteinander bilden, nicht variiert werden kann. Der Spalt befindet sich in der Brennebene der Kollimatorlinse, welche das durch den Spalt eintretende Lichtbündel parallel macht; das Licht fällt dann auf das Quarzprisma, ein Cornusches Prisma, welches aus zwei Teilprismen, eines rechtsdrehend, das andere linksdrehend, besteht, damit der optische Weg der rechts- und linkspolarisierten Komponenten gleich wird. Das Spektrum wird durch eine weitere Linse auf der photographischen Platte entworfen, und zwar liegt die Bildebene, weil die Linse kein Achromat ist, stark geneigt gegen die Achse des Apparats. Die Kassette ist um eine vertikale Achse zur genaueren Einstellung drehbar und ihre jeweilige Stellung kann an einer mm-Teilung abgelesen werden. Zur Erzeugung eines wirklich kontinuierlichen Spektrums, welches zur genaueren Untersuchung von Absorption unbedingt erforderlich ist, benutzte ich die von Konen[1]) gefundene und bisher im Bonner Institut immer benutzte Lichtquelle. Ein elektrischer Funke, den man zwischen zwei Metallelektroden, am besten aus Aluminium, unter Wasser überspringen läßt, emittiert ein weit ins Ultraviolette (bis ca. 220) reichendes, kontinuierliches Spektrum, in dem nur einige umgekehrte Aluminiumlinien und Wasserdampfbanden auftreten. Es sind die Linien:

$$\left.\begin{matrix}2369{,}36\\72{,}11\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}2568{,}11\\75{,}22\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}2652{,}60\\60{,}50\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}3082{,}30\\92{,}89\end{matrix}\right\}$$

[1]) H. Konen, Ann. d. Phys. **9.** 742ff.

und 2631,83, 2816,41; die Wasserdampfbande bei 3064.[1]) In ein viereckiges Glasgefäß, das vorne ein Quarzfenster trug, waren zwei leicht regulierbare Metallspindeln eingeführt, in denen die Elektroden, die einen Durchmesser von 2 mm hatten, befestigt werden konnten. Infolge der Zerstäubung der Elektroden trübt sich das Wasser sehr schnell und muß deshalb durch einen ununterbrochenen Strom frischen Wassers erneuert werden. Den Funken lieferte ein Induktorium von ca. 30 cm Schlagweite, dessen Primärspule mit Wechselstrom von ungefähr 50 Perioden beschickt wurde. In den Sekundärkreis war noch eine Luftfunkenstrecke vorgeschaltet und zur Erhöhung der Kapazität noch 2 Leidener Flaschen parallel geschaltet. Da das Bild des Funkens auf dem Spalt nur eine geringe Ausdehnung besitzt, wurde, um den Spalt besser auszunutzen, eine Zylinderlinse in den Strahlengang gebracht; sie befand sich unmittelbar hinter der sphärischen Linse. Die Entfernung der beiden Elektroden durfte 1 mm nicht überschreiten, sonst trat eine dunkle Entladung ein; bei der raschen Zerstäubung war daher die Handhabung der Lichtquelle wegen der andauernden Regulierung recht mühsam. Immerhin war die Belichtungszeit bei der Aufstellung, die ich bei Beginn meiner Untersuchungen vorfand und die schon Witte) in seiner Arbeit erwähnt, lange nicht so groß, wie in den früheren Arbeiten am Bonner Institut von Cremer, Mies und Koch angegeben wird. Es genügte durchweg eine Belichtungsdauer von 10 Minuten, um eine genügende Schwärzung bis 230 hinab zu bekommen. Die Aufstellung dabei war folgende: die Lichtquelle befand sich in ca. 60 cm Entfernung von dem Spalt; die Stellung der Linsen, die, um möglichst viel Licht aufzufangen, ca. 6 bis 8 cm vor dem Glasgefäß standen, war so gewählt, daß die Lichtkegel vom Kondensor zum Spalt einerseits und vom Spalt zur Kollimatorlinse anderseits möglichst gleiche Öffnung haben, auf diese Weise wurde die Lichtquelle am besten ausgenutzt. Als ein günstiges Plattenmaterial haben sich Lomberg Extra Rapid-Platten bewährt. Die in den Stromkreis eingeschaltete Luftfunkenstrecke hat den Zweck, dunkle Entladungen zu vermeiden; sie soll den Schwingungskreis zu schnellen Schwingungen erregen. Im Bonner Institut wurden auch Versuche gemacht, derartige schnelle Schwingungen durch einen Teslatransformator hervorzurufen. Es zeigten sich aber nur sehr kleine Funken im destillierten Wasser; da dieses durch die Zerstäubung des Aluminiums sich sofort trübt, hörte der Funke bald wieder auf. Eine bessere Ausnutzung der Lichtquelle schien dann doch möglich, als die Mitteilung von Henri[3]) bekannt wurde. Es wurden alsdann im Bonner Institut Versuche in dieser Hinsicht gemacht. Auf eine private Mitteilung von Henri hin wurde folgende Schaltung versucht: die Primärspule wurde nach wie vor mit Wechselstrom von 50 Wechseln beschickt; an die Sekundärspule war zunächst die Luftfunkenstrecke angeschlossen; diese erregte

---

[1]) L. Grebe und O. Holtz, Ursprung und Struktur der ultravioletten Wasserdampfbanden $\lambda = 3064$. Ann. d. Phys. **39**. 1243 (1912).

[2]) R. Witte, Zur Struktur der ultravioletten Absorptionsspektren des Benzols und seiner Monoderivate. Auf Grund neuer Messungen. Diss. Bonn 1914.

[3]) V. Henri, Eine einfache Methode zur Erhaltung eines kontinuierlichen Spektrums im Ultravioletten. Phys. Z. S. **14**. (1) 516 (1913).

einen weiteren Kreis, der aus Kapazität (6 bis 8 Leidener Flaschen) und einer Selbstinduktionsspule bestand. Parallel zur Selbstinduktion war der Aluminiumfunke angeschlossen. Diese Anordnung hatte nur den Vorteil, daß die Elektroden nicht so rasch zerstäubten; die Belichtungszeit blieb dabei mindestens 10 Minuten; außerdem ging sehr viel an Energie verloren, da der Schwingungskreis, in dem der Aluminiumfunke sich befand, parallel zum erregenden Schwingungskreis lag. So recht bestätigt fand man das, als man darauf Versuche mit einem auf Intensität gewickelten Resonanzinduktor, wie sie die drahtlose Telegraphie früher benutzte, anstellte. Hierbei zeigte sich, daß die alte Schaltung mit Aluminiumfunken im Hauptkreis, der Henrischen Schaltung bedeutend überlegen war. Bei eingestellter Resonanz gingen bedeutende Energien über, so daß Elektroden von 6 mm Dicke benutzt wurden; zugleich genügte eine Belichtung von 1 Minute, um eine genügende Schwärzung zu bekommen.

Die Justierung eines Spektrographen, die im allgemeinen recht mühsam ist, wird bei dem benutzten Hilgerschen Quarzspektrographen wesentlich erleichtert dadurch, daß Kollimator- und Kassettenrohr fest aufmontiert sind und das Prisma nur um eine senkrechte Achse parallel zur brechenden Kante drehbar ist. Man bringt zunächst Lichtquelle und Linsen in die optische Achse des Kollimators. Man blendet dazu den Spalt in der Mitte bis auf 1 bis 2 mm ab und reguliert die Stellung von Lichtquelle und Linsen so, daß die Kollimatorlinse in der Mitte gleichmäßig hell beleuchtet ist. Stellt man nun das Bild auf dem Spalt scharf ein, so fokussiert man bei dem Eisenfunken, bei dem blaues Licht vorherrscht, für blaue Strahlen. Diese Einstellung genügte auch schon zur Fokussierung der ultravioletten Strahlen, wie das durch die Praxis bestätigt wurde. Die Einstellung des Prismas ins Minimum der Ablenkung geschah für eine mittlere Wellenlänge des Spektralgebietes von 2300 bis 2900; sie gestaltete sich recht übersichtlich dadurch, daß der Spalt bis auf ca. 3 mm in der Mitte abgeblendet und bei einer gewissen Prismastellung das Spektrum photographiert wurde; dann wurde das Prisma etwas weiter gedreht, die Kassette in vertikaler Richtung verschoben und dann das Spektrum wieder photographiert usf. Auf diese Weise hatte man 6 bis 8 Photogramme, entsprechend ebensovielen Prismastellungen auf einer Platte und konnte direkt die Stellung des Minimums der Ablenkung ermitteln. Weiter kommt für die Justierung die Kollimatorlinse in Betracht, deren Entfernung vom Spalt durch ein Schneckengewinde variiert werden kann und die Kassette, obwohl diese erst bei einer größeren Drehung einen Einfluß auf die Schärfe der Linien hatte. Obwohl so geeignete Mittel zur Verfügung standen, eine gute Justierung zu bekommen, gelang es uns oft wochenlang nicht, die von Witte aufgestellte Norm in der Abbildungsschärfe zu erreichen, obschon uns jede Erklärung dieser auffälligen Tatsache abging. Mitunter kamen wir dann dadurch zu einer genügenden Justierung, daß wir die Stellung des Kondensors variierten, obwohl die Justierung vom Kondensor nur insofern abhängig sein dürfte (bei idealen Linsen), als durch seine Stellung Randstrahlen abgeblendet oder innere Spiegelungen vermieden werden können. Ferner konnte konstatiert werden, daß der Spektrograph gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich war; war der

Apparat bei einer Zimmertemperatur von 18 bis 20° gut justiert, so genügte schon eine Temperaturerniedrigung von 4 bis 5°, um die Justierung verschwinden zu lassen, und wir bekamen sie erst wieder, nachdem die ursprüngliche Temperatur wieder erreicht war. Der Spektrograph war gut justiert, wenn das Triplet

$$\left.\begin{matrix} 2631{,}12\ (i = 4) \\ 31{,}44\ (i = 3) \\ 31{,}70\ (i = 3) \end{matrix}\right\}$$

aufgelöst zu sehen war, und das Doublet

$$\left.\begin{matrix} 2813{,}39 \\ 13{,}71 \end{matrix}\right\}$$

klar getrennt war. Bei sehr lichtstarkem Eisenfunken erschien die Linie 2599,50 ($i = 20$) als Umkehrlinie. Die Dispersion war folgende: es kamen auf 1 mm auf der photographischen Platte bei

2300 ca. 7 A.-E.
2600 ca. 10 A.-E.
2900 ca. 15 A.-E.

Für die Untersuchungen der Dämpfe von Pyridin usw. standen als Absorptionsgefäße Messingröhren (von der Länge 1, 2, 5, 10, 25 und 75 cm) zur Verfügung, die an beiden Seiten durch aufgekittete Quarzplatten verschlossen wurden. Die Röhren waren von einem Metallmantel umgeben zur Aufnahme von Wasser, wodurch der Dampf auf jede gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Purvis und andere Beobachter benutzten meist nur eine bestimmte Schichtdicke und suchen das Spektrum bei Druckänderung zu studieren. Es handelt sich aber wesentlich darum, das Spektrum scharf zu bekommen; so habe ich auch Aufnahmen bei verschiedenen Drucken gemacht und gefunden, daß das Spektrum kaum schärfer wird, vorausgesetzt, daß der absorbierende Dampf gesättigt ist. Vorteilhafter ist es dagegen, die Absorption in möglichst vielen Schichtdicken zu untersuchen, denn für jede Schicht gibt es nur eine bestimmte Temperatur, für die das Spektrum, oft auch nur ein bestimmter Teil desselben, scharf erscheint. Eine kontinuierliche Änderung der Schichtdicke gestattet das Balysche Absorptionsgefäß. Dieses besteht aus zwei ineinander verschiebbare Glasröhren, die mit Quarzplatten verschließbar sind. Beide Rohre werden durch einen Gummiring gegeneinander abgedichtet, und die Länge der Schicht kann an einer am äußeren Rohre angebrachten Skala abgelesen werden. Da aber auch Aufnahmen in 25 cm Schicht gemacht wurden, konnte das Balysche Gefäß wegen der beschränkten Entfernung von Linse und Spalt nicht benutzt werden. Vielmehr wurden dann als Absorptionsgefäße (von 3, 5 und 15 cm Länge) einfache Messingrohre ohne umgebenden Heizmantel gebraucht, die dadurch verschlossen wurden, daß durch aufschraubbare Metallköpfe Quarzplatten an die Rohre angedrückt wurden. Durch Verbindung zweier Rohre mittels eines Gummiringes konnten leicht weitere Schichtdicken (z. B. 8 cm, 20 cm) hergestellt werden. Bei den oben erwähnten doppelwandigen Gefäßen wirkt sehr störend, daß sich die Quarzplatten beim Erwärmen von innen beschlagen, so daß auf dem Spalt kein scharfes Bild mehr entstand. Durch Erwärmen der Quarzplatten mit dem nichtleuchtenden Teil einer Bunsenflamme verschwand der Beschlag; aber dieses Verfahren war nur bei längeren Schichtdicken anwendbar, bei kleineren dagegen ändert sich

die Temperatur des absorbierenden Dampfes zu sehr, und man bekommt das Spektrum nicht unter den gewünschten Bedingungen. Dieser Übelstand trat dann bei den Absorptionsgefäßen ohne Heizmantel nicht auf; sie wurden zum Erwärmen in ein langes, doppelwandiges Gefäß geschoben; so wurden die Quarzplatten von außen wie von innen gleich erwärmt, und ein Beschlag trat nicht auf. Als Vergleichsspektrum diente das des Eisenfunkens, das unter das Absorptionsspektrum geworfen wurde; man belichtet zu diesem Zwecke zunächst die obere Hälfte des Spaltes mit dem Aluminiumfunken und dann die untere mit dem Eisenfunken, und zwar so, daß die beiden Spektren sich ein wenig überdecken. Bei dem Verfahren, daß man beide Spektren nacheinander auf die Platte bringt, besteht die Gefahr, daß beide Spektren sich gegeneinander verschieben. Eine solche Verschiebung außerhalb der Fehlergrenze der Messungen habe ich nie beobachtet, wie leicht an der Lage der Aluminiumumkehrlinien und einiger Eisenlinien, die aus dem eisenhaltigen Aluminium herrühren, konstatiert werden konnte. Zur Ausmessung der Absorptionslinien wurde eine Teilmaschine von Bianchi benutzt; wegen der starken Vergrößerung des Mikroskops konnte die Teilmaschine des Bonner Instituts nicht zur Ausmessung gebraucht werden, da die meisten Linien zu lichtschwach waren. Die Schraube der Bianchischen Teilmaschine hatte eine Ganghöhe von 1 mm und der Mikrometerkopf gestattete $^1/_{100}$ mm abzulesen. Die Schraube wurde geprüft; man konnte eine Genauigkeit von 0,1 A.-E. bei scharfen Linien gut erreichen. Die Längenwellen wurden im allgemeinen mittels gradliniger Interpolation berechnet; man darf wegen des unnormalen Spektrums nur auf einem kleinen Bereich interpolieren, es wurde daher darauf geachtet, daß die Eisenlinien, die als Normalen genommen wurden, nicht mehr als um 10 A.-E. differierten. Die Wellenlängen der Eisenlinien wurden nach den Tabellen von Exner und Haschek[1]) bestimmt. Eine Reihe der Aufnahmen wurden mittels der Hartmannschen Dispersionsformel ausgewertet: $\lambda = \lambda_0 + \frac{C_0}{D - D_0}$; λ_0, C_0 und D_0 sind dabei 3 Konstanten, die sich aus der Ablenkung D dreier Eisenlinien ergeben. Sind λ_1, λ_2, λ_3 die Wellenlängen der Eisenlinien, D_1, D_2, D_3 ihre Entfernung von irgend einem angenommenen Nullpunkte aus, so ergibt sich:

$$D_0 = \frac{D_2(\lambda_1 - \lambda_2)(D_3 - D_1) - D_3(\lambda_1 - \lambda_3)(D_2 - D_1)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(D_3 - D_1) - (\lambda_1 - \lambda_3)(D_2 - D_1)},$$

$$C_0 = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)(D_1 - D_0)(D_2 - D_0)}{(D_2 - D_1)}, \qquad \lambda_0 = \lambda_1 - \frac{C_0}{D_1 - D_0}.$$

Es zeigte sich zwischen den Resultaten dieser Messung und den durch Interpolation erhaltenen eine gute Übereinstimmung; traten Abweichungen auf, so lagen sie innerhalb der Fehlergrenze. Die schwachen und weniger scharfen Absorptionslinien wurden mittels eines $^1/_{10}$ mm-Maßstabes gemessen. Pyridin, Piperidin und β-Picolin waren von Merk, α-Picolin von Kahlbaum bezogen.

---

[1]) Exner und Haschek, Wellenlängen-Tabellen. 1912.

Absorption der Dämpfe.

1. Pyridin C_5H_5N enthält statt einer CH-Gruppe im Benzolkern ein N-Atom. Schon die ersten Aufnahmen zeigten, daß bei gegebener Schichtdicke und Temperatur nur ein Teil des Spektrums scharf erscheint. Um das ganze Spektrum überhaupt zu bekommen, wurden mit jeder Schicht Aufnahmeserien gemacht, indem die Temperatur immer um 10° bis 15° gesteigert wurde. Eine solche Serie von Aufnahmen ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

$d = 3$ cm.

30°	45°	60°	75°	90°	110°
2696					
2706,3					
11,9					
12,8	Kont. Absorption bis 2728				
—					
19,3					
25,4					
—					
29,9	2730,1				
—	33,8				
36,2	36,0				
—	39,2				
43,3	43,3				
46,6	46,6				
—	—				
53,4	53,8	Kont. Absorption bis 2761			
—	56,4				
—	57,8				
60,1	60,3	—			
63,6	63,4	—			
64,5	64,6	—			
—	65,5	—			
—	69,8	70,0			
—	70,9	70,6			
—	74,6	74,5	Kont. Absorption bis 2780		
—	78,0	78,0			
81,7	81,4	81,5			
84,2	84,0	84,1	84,0		
88,2	88,3	88,4	88,2		
94,2	94,2	93,8	93,8		
95,2	95,2	95,3	95,3		
97,7	97,4	97,3	97,3		
—	2802,1	2801,8	2801,7		
2805,7	05,5	05,4	05,4	Kont. Absorption bis 2816	
—	06,6	06,4	06,6		
—	—	—	10,6		
—	—	—	12,7		
—	—	14,3	14,2		
20,6	20,6	20,8	21,1	2820,8	
—	—	—	22,3	—	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

30°	45°	60°	75°	90°	110°
—	—	2824,2	2824,5	—	
—	—	—	26,4	—	
—	—	—	28,2	—	
—	2830,3	30,3	30,1	2830,1	
2831,1	31,1	31,4	31,3	31,2	Kont. Absorption bis 2840
—	35,6	35,9	35,7	35,7	
—	—	—	38,8	38,7	
—	—	41,0	40,9	41,1	41,1
—	42,8	42,9	43,1	43,1	43,0
—	—	44,5	44,4	44,5	44,4
—	46,7	46,9	46,8	46,8	46,6
48,1	48,2	48,4	48,3	48,4	48,3
—	—	—	50,0	49,6	49,8
—	—	—	—	52,1	52,4
—	—	—	—	53,8	54,0
—	—	—	—	55,6	55,7
—	—	—	57,7	57,6	57,3
—	—	58,2	58,4	58,6	58,3
—	—	60,5	60,5	60,7	60,6
63,9	64,0	63,8	64,0	64,1	64,0
—	68,7	68,6	68,9	68,9	68,8
—	—	—	71,2	71,1	70,9
—	—	—	—	—	72,2
—	74,5	74,4	74,5	74,7	74,7
75,2	75,4	75,5	75,5	75,6	75,6
—	—	79,4	79,2	79,5	79,5
—	—	80,2	80,3	80,4	80,4
—	—	—	84,9	84,7	84,6
—	—	89,3	89,2	89,3	89,4
	—	—	—	—	90,4
		—	—	—	93,3
		—	—	—	94,1
		—	—	96,4	96,5
		—	—	98,2	98,1
		—	—	—	—
		—	—	2902,5	2902,3
		2904,3	2904,4	04,1	04,2
		—	05,7	05,4	05,5
		—	—	—	08,8
		14,0	14,1	14,2	14,3
		—	16,6	16,5	16,7
		—	—	—	19,2
		26,3	26,1	26,2	26,1
		—	—	—	30,0
		—	—	—	—
		—	—	—	—
		—	—	—	40,2
		—	—	—	—
		—	—	—	55,8
		—	—	—	—
		—	—	—	63,4
					—
					—

Sehr störend machte sich die kontinuierliche Endabsorption bemerkbar, die bei konstanter Schicht mit steigender Temperatur vom ultravioletten Ende gegen das rote Ende vorrückt; selbst bei Benutzung von kleineren Schichtdicken für die höheren Temperaturen rückt sie, wenn auch langsamer, gegen den weniger gebrochenen Teil des Spektrums vor. Im Gegensatz zu den meisten Benzolderivaten ist das Absorptionsspektrum des Pyridins ein Linienspektrum. Weder steigende Temperatur noch Änderung der Schichtdicke haben einen Einfluß auf die Lage der Linien. Der Versuch, die kontinuierliche Absorption selektiv aufzulösen oder zu reduzieren, indem ich durch Hinzusetzen eines Tropfens Nitrobenzol den Partialdruck änderte oder Aufnahmen mit überhitztem Dampf machte, gelang nicht. Nur durch Erniedrigung der Temperatur ging die Endabsorption zurück, aber mit ihr zugleich die selektive Absorption, es wurde deshalb eine lange Schicht benutzt (25 cm). Nach kürzeren Wellenlängen kommen auf diese Weise noch eine Reihe von Linien heraus, die sehr schwach und unscharf sind und deshalb nur in ganzen A.-E. gemessen sind. Bei 25 cm und -30^0 ist die kontinuierliche Absorption ganz verschwunden; es treten noch Linien bis ca. 2460 auf, sie sind aber so schwach, daß von einer genauen Messung nicht die Rede sein kann, ich habe sie deshalb fortgelassen. Aufnahmen mit 25 cm-Schicht und Temperaturen über 100^0 lieferten noch eine Anzahl Linien oberhalb 2926, die Purvis nicht gefunden hat, bis 3000; Anzeichen sprechen dafür, daß man das Spektrum oberhalb 3000 noch vervollständigen und weiter verfolgen kann, doch gestalteten sich hier die Aufnahmen wegen der hohen Temperatur (bis 160^0), die sich schlecht konstant halten ließ, schon sehr mühsam. Als günstige Schichtdicken haben sich 3 cm und 10 cm erwiesen, für die Aufnahmen unter 0^0 und über 100^0 die 25 cm-Schicht. Die Intensitätsbezeichnung, die nur eine relative sein kann, geschah durch die Zahlen 1 bis 10; die hellste auftretende Linie erhielt immer die Bezeichnung 10. Auf möglichst übersichtlichen Platten, auf denen nur die stärksten Linien zu sehen waren, bestimmte man zunächst die Intensität der Hauptlinien; unter der Annahme, daß die Aufhellung der Linien proportional der Temperatur fortschreitet, kann man auf geeigneten Platten die Intensität der übrigen Spektrallinien ermitteln. Die Intensität 0 wurde solchen schwachen Linien beigelegt, die nicht genau gemessen werden konnten. Bei manchen breiten diffusen Wischen, die aus mehreren nicht aufgelösten Linien zu bestehen schienen, habe ich nur die Mitte gemessen und die unaufgelösten Linien durch Striche angedeutet. Von früheren Messungen sind die von Pauer[1]) und Purvis[2]) zu erwähnen, die in Tabelle 2 neben meinen Werten angeführt sind. Die Fehlergrenze beträgt bei den schärferen Linien ± 0,2 A.-E.; bei den unscharfen und schwachen Linien können Abweichungen bis ± 0,3 A.-E. vorkommen.

---

[1]) J. Pauer, Wied. Ann. **61.** 363—379 (1897).

[2]) J. E. Purvis, Journ. chem. soc. **97.** 692.

Tabelle 2.

Bezeichnungen bei Purvis: f. str. = fairly strong, w. = weak, v. w. = very weak, m. w. = moderately weak, m. str. = moderately strong : = doppelt, br. = breit.

	i	Pauer	Purvis	$n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$
von 2460 schwach kont. bis 2560				3906
69				3892
75		2350		83
83		bis 2610		71
90		kont. Ab-		61
95		sorption		54
2601				45
05				39
09				33
18		2615		20
21		feine Linie		15
26	9	2625		08
31	1	feine Linie		01
35,3	3			3794,7
41,0	8			86,5
47	0			78
53	7	2650		69
59	7	feine Linie		61
66	0	2664		51
71	0	schwache		44
73,7 br.	6	Doppellinie	2673 w. diff.	40,1
78,0	0			34,0
79,6	6		78 w. narr.	31,9
82,0	2			28,6
86,1	2		85 w. diff.	22,9
90,9	6		90 „ „	16,2
96,1	3	2699	96 „ „	09,1
2700,1	0	schwache		03,7
02,0	0	Doppellinie		01,0
06,2	2			3695,2
07,1	0			94,0
10,2	1			89,7
11,8	1			87,6
12,8	10	2712	2712 m. str. wide	86,1
18,0	0	feine Linie		79,2
19,3	3		18 m. w.	77,4
25,2 br.	3		26 str. wide	69,5
26,6	0			67,6
30,0	4		30 str. wide	63,0
30,9	0			61,8
33,6	0		33 v. w. narr.	58,2
36,1	2		36 v. w. m. w.	54,8
39,4	1		38 „ „	50,4
43,4	2		43 v. w. wide	45,1
46,6	7		47 v. w. narr.	40,9
52,4	1			33,2
53,5	8		54 str. narr.	31,6
56,4	0			27,9
57,8	0		58 v. w. narr.	26,1

Tabelle 2 (Fortsetzung).

		i	Pauer	Purvis		$n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$
:{	2760,2	0		2760	v. w. narr.	3623,0
	63,4	2		62	" "	18,7
	64,6	3				16,2
	65,8	0				15,6
	69,8	0				10,4
	71,1	0				08,7
:{	74,6	0				04,1
	—					—
	78,0 }	0		78	v. w. narr.	3599,7
	78,9 }					98,5
	80,8	2				96,1
	81,6	0		82	v. w. narr.	95,1
	84,1	1		84	v. w. narr.	91,8
	88,2	9	2790	89	str. sh.	86,5
	94,0	1	feine Linie	95	v. w.	79,1
	95,3	5		96	v. w. diff.	77,4
	97,4	2		98	v. w. narr.	74,7
	2802,0	1				68,9
	05,6	5		2806	v. w. f. str.	64,3
	06,9	2				62,6
	10,7	0		09	w. diff.	57,8
	12,8	0				55,2
	14,4	1		15	wide. diff.	53,2
	20,8	4		22	w. f. sh.	45,1
	22,3	0				43,2
:{	24,5	1				40,5
:{	26,4	0				38,1
	28,2	0				35,8
	30,4	2				33,1
	31,2	7		32	str. sh.	32,1
	35,8	3				26,3
	38,5	1				23,0
	41,1	2				19,8
	43,0	4		43	v. w. narr.	17,4
	44,5	2				15,6
	46,6	2		46	w. wide	13,0
	48,3	4		49	v. w. narr.	10,9
	49,9	1		50	wide. narr.	08,9
	52,3	1				05,9
	53,9	1				04,0
	55,7	0		55	wide. narr.	01,9
	57,5	1				3499,6
	58,5	2		59	v. w. narr.	98,3
	60,6	2		61	v. w. narr	95,8
	64,0	5		66	m. str. narr.	91,6
	68,7	2		69	v. w. narr.	85,8
	— }	0				— }
	— }	0				— }
	71,2 }	1				82,9 }
	72,2	0				81,6
	74,5	2				78,9
	75,4	6		78	str. narr.	77,7
	79,3	4				73,1
	80,3	4				71,9
	84,8	2				66,4

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	i	Pauer	Purvis		$n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$
2889,2	3				3461,2
90,3	0		2892	v. w. narr.	59 8
93,0	0				56,6
93,6	0				55,9
94,4	0				54,9
96,5	2		95	v. w. narr.	52,4
98,1	2				50,5
2901,0	0				47,1
02,3	2				45,5
04,1	3				43,4
05,5	2				41,7
07,4	0				39,5
08,6	1		2908	v. w. diff.	38,1
14,1	3		13	v. w. narr.	31,5
16,5	2		18	v. w. narr.	28,8
19,0	1				25,8
21,5 br.	0				22,9
25,0 br.	0				18,1
26,2	5		26	v. w. sh.	17,4
30,0	4				13,0
32,5	0				10,1
34,5	0				07,7
35,5	0				06,6
40,2	3				01,1
44,5 br.	1				3396,2
47,5	1				92,8
48,8	1				91,2
51,1	1				88,6
52,8	0				86,1
54,1	1				85,1
55,8	3				83,2
57,5 br.	0				81,2
60,1	0				78,3
61,8	0				76,3
63,4	4				74,5
66,0	2				71,5
67,5	1				69,8
68,6	0				68,6
70,8	0				66,1
73,3 br.	0				63,3
76,5	0				59,7
78,3	2				57,6
79,9	1				55,8
82,2	0				53,2
84,1	0				51,1
91,8	0				42,5
—					—
—					—
93,4	1				40,7
—					—
—					—
3002,0	0				31,1
—					—
04,4	1				28,5
—					—

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	i	Pauer	Purvis	$n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$
3009,1	0			3323,3
10,2	0			22,0
—				—
—				—
—				—
17,0	1			14,6
—				—
—				—
—				—

2. α-Picolin und β-Picolin $C_5H_4NCH_3$. α-Picolin. Die günstigsten Aufnahmen, die zur Auswertung geeignet waren, wurden mit 15 cm-Schicht bei 20⁰, 30⁰, 35⁰, 40⁰, 50⁰ und 60⁰ gemacht; es tritt wie bei Pyridin eine kontinuierliche Absorption des ultravioletten Endes auf, welche immer nur einen Teil des Spektrums scharf erscheinen läßt, so daß auch hier eine Reihe von Aufnahmen nötig waren, um das Spektrum zu bekommen. Das selektive Absorptionsvermögen scheint reduziert zu sein, es treten in dem Spektrum, ebenfalls ein Linienspektrum, nur wenige Linien auf, die zwar ziemlich scharf, doch lange nicht so hell wie die Pyridinlinien sind. Der Messungsfehler beträgt daher ± 0,3 A.-E.

Tabelle 3.

	i	Purvis		$n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$
2783,9	0	2785	w. wide	3592,1
86,0	1	86	w. wide	89,4
89,4	8	90	w. narr.	85,0
93,7	1			79,5
97,6	4			74,5
99,7	2			71,8
2802,2	1			68,6
03,9	3			66,5
07,4	2	2809	wide	62,0
14,1	1	14	w. wide	53,5
17,3	5	19	v. w. narr	49,5
22,8	4	21	v. w. narr.	42,5
24,8	7			40,0
29,3	6			34,4
32,4	10	34	sh. narr	30,6
39,1	2			22,2
46,2	4	46	v. w. wide	13,5
50,1	3			08,6
56,0	1	56	v. w. narr.	01,4
59,8	2	59	v. w. narr.	3496,7
62,6	3	61	v. w. narr.	93,3
66,6	5			88,5
69,7	1			84,7
76,7	9	80	v. w. sh.	76,2

Frühere Messungen liegen vor von **Purvis** (l. c.), die in Tabelle 3 angeführt sind. Die von **Kahlbaum** bezogene Substanz erwies sich als ziemlich mit Pyridin verunreinigt, es traten im Picolinspektrum immer die stärksten Pyridinlinien auf,

z. B. die Linien	2788,2 }	2831,2 }	und 2875,4 }	die mit
den Picolinlinien	2789,4 }	2832,4 }	und 2876,7 }	als drei

typische Doublets auf allen Platten zu sehen waren. Die beiden Substanzen durch fraktionierte Destillation zu trennen, war nicht möglich, da die Siedepunkte beider nur um wenige Grad differieren.

Bei β-Picolin, welches sich von α-Picolin nur durch die Stellung der Methylgruppe unterscheidet, scheint das selektive Absorptionsvermögen noch weiter reduziert zu sein; die ersten Aufnahmen ($d = 15$ cm) zeigten nämlich nur eine kontinuierliche Absorption des ultravioletten Endes, die mit steigender Temperatur nach dem roten Ende rückte, während keine Absorptionslinien auftraten. Da das selektive Spektrum bereits von der Endabsorption gänzlich überdeckt sein konnte, machte ich Aufnahmen mit niedriger Temperatur; die kontinuierliche Absorption ging dabei zurück und löste sich bei 15 cm und 10^0 in drei breite Absorptionsstreifen auf, wie sie ähnlich in den Flüssigkeitsspektren auftreten. Die drei Ränder erstrecken sich von:

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$
2483 bis 2628	4027 bis 3805
2645 „ 2663	3781 „ 3755
2688 „ 2712	3720 „ 3687

3. Piperidin $C_5H_{11}N$ geht aus Pyridin durch Sättigung der Doppelbindung mit H-Atomen hervor. Wie bei Pyridin und α-Picolin war auch hier zur Erlangung des ganzen Spektrums eine Serie von Aufnahmen erforderlich. Als günstige Aufnahmebedingungen sind die 20 und 25 cm-Schicht in einem Temperaturintervall von 20^0 bis 80^0 zu nennen.

Auch tritt eine Absorption des ultravioletten Endes auf, die mit steigender Temperatur über das Spektrum hinwegrückt. Das Absorptionsspektrum des Piperidins ist ebenfalls ein Linienspektrum, aber im Gegensatz zu den durchaus scharfen Linien des Pyridins sind hier die Linien alle breiter und unscharf begrenzt, demgemäß können in den Messungen Abweichungen bis $\pm$ 0,5 A.-E. auftreten. Die Werte **Purvis'**, der ebenfalls Piperidin untersucht hat, sind in der Tabelle neben meinen angeführt.

Tabelle 4.

	i	Purvis	$n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$
2410,4	2		4148,7
15,3	5		40,3
20,0	6		32,2
27,4	0		19,6
32,3	0		11,3
36,7	4		03,9

Tabelle 4 (Fortsetzung).

λ	i	Purvis		$n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$
2440,7	4			4097,2
48,2	7	2450	w. wide	84,6
53,9	9	55	w. wide	75,1
58,5	7	61	w. wide	67,5
65,1	0	67	w. narr.	56,6
70,8	3	72	w. narr.	47,3
75,2	5			40,1
80,3	4			31,8
84,5	0			25,0
87,3	8	90	w. narr.	20,4
93,1	10	95	w. narr.	11,0
97,7	7	99	w. narr.	03,7
2501,0	0	2503	str. narr.	3998,4
05,2	1	07	str. wide	91,7
09,9	3			84,2
15,3	3	13	str. wide	75,7
20,2	0	19	str. wide	67,9
22,1	0	21	w. narr.	64,9
24,7	1	26	w. narr.	60,9
27,8	7	30	str. wide	56,0
33,5	10	35	str. wide	47,1
38,1	8	39	f. str.	40,0
41,9	0	43	v. w. wide	34,1
46,1	0	47	v. w. narr.	27,6
49,8	1	50	v. w. narr	21,9
54,0	0	52	v. w. narr.	15,4
58,1	1	58	v. w. wide	09,1
63,8	3	65	w. wide	3900,3
70,0	6			3891,1
75,5	10	79	sh. narr.	82,7
80,2	6	81	str. narr.	75,7
85,8	2	86	w. narr.	67,3
90,6	0	90	v. w. narr	60,1
95,1	0	94	v. w. narr	53,5
97,8	0	96	v. w. narr.	49,4
2600,6	1	2600	v. w. wide	45,3
04,7	1	05	v. w. wide	39,2
08,5	0			33,6
12,8	0	13	v. w. wide	27,3
18,6	3	18	v. w. wide	18,8
24,6	5	25	v. w.	10,1
29,5	4	28	v. w.	03,0
35,3	0	33	v. w.	3794,6
39,5	0	37	v. w	88,6
41,1	1			86,3
45,4	2			80,1
49,6	0			74,2
56,3	0	56	v. w.	64,6

Auch hier gilt, daß weder steigende Temperatur noch Änderung der Schichtdicke einen Einfluß auf die Lage der Linien haben. Um die Linien schärfer zu bekommen, wurden Aufnahmen bei vermindertem Drucke gemacht; das Absorptionsgefäß wurde mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, während durch ein T-Rohr seitlich ein Manometer angeschlossen

wurde. Die durch aufgekittete Quarzplatten verschlossenen Absorptionsgefäße erwiesen sich wenigstens für die Dauer der Aufnahme als dicht. Es wurden so Aufnahmen gemacht bei 50°, 25 cm und 560 mm, 500 mm, 405 mm, 260 mm, 230 mm, 50 mm, allerdings konnte ein wesentliches Schärferwerden der Linien nicht konstatiert werden. Zu demselben negativen Resultat gelangte ich, als ich versuchte, durch Hinzusetzen irgend eines nicht absorbierenden Dampfes, den Partialdruck zu ändern oder Aufnahmen mit überhitztem Dampf machte. Im Piperidinspektrum tritt eine Linie auf, die man ihrem scharfen Aussehen nach nicht zu den Absorptionslinien des Piperidins rechnen kann, es handelt sich um eine feine scharfe Linie $\lambda = 2536{,}6$, die fast in allen Piperidinaufnahmen zu sehen ist und die, wie mir Witte mitteilte, auch in den Spektren der meisten von ihm untersuchten Benzolderivaten auftritt. Diese Linie fehlt im reinsten Benzol und reinsten Benzaldehyd. In Aufnahmen, die mit frischem Chlor- und Brombenzol von Merk gemacht wurden, tritt die Linie nicht auf, während sie in Aufnahmen, die $1^1/_2$ Jahre später mit demselben Material gemacht wurden, zu sehen ist. Bei Benzoesäure, das selbst keine Absorption zeigt, tritt im Aluminiumgrund diese Linie allein auf. Da die Linie sich genau wie eine Dampfabsorptionslinie verhält, bei Temperatursteigerung also stärker wird, ist die Annahme, daß es sich um eine Luftabsorptionslinie handle, nicht stichhaltig. Wie mir Herr Geheimrat Prof. Dr. Kayser mitteilt, handelt es sich hier um die stärkste Quecksilberlinie $\lambda = 2536{,}7$, die auch sonst bei manchen derartigen Untersuchungen auftritt.

Gesetzmäßiges in den Dampfspektren.

Bei der Untersuchung derartiger Absorptionsspektren, z. B. der Benzolderivate, kann es bei der Dispersion, die man bisher erreichen konnte, vorläufig nicht so sehr darauf ankommen, eine stattliche Anzahl von Absorptionsbanden oder -linien möglichst genau zu messen, sondern das dem Spektrum Eigentümliche, Charakteristische etwa durch eine gesetzmäßig angeordnete Zusammenfassung der wichtigsten Linien zu erkennen und beschreiben. So haben auch in den früheren Arbeiten am Bonner Institut die Beobachter den Versuch gemacht, dem von ihnen untersuchten Spektrum eine gesetzmäßige Anordnung zu geben; aber es handelte sich dabei um Einzeluntersuchungen, und da die Messungen wegen der geringen Dispersion des Spektralapparates sich nicht allzu genau festlegen ließen und so noch in ziemlichen Grenzen dehnbar waren, war es leicht möglich, die Banden in Serien anzuordnen, die sich durch exaktere und umfassendere Untersuchungen als Trugschlüsse ergaben. Eine für Benzol und seine Derivate einheitliche Struktur ließ sich erst an Hand eines größeren einheitlichen Beobachtungsmaterials aufstellen, wie dies Witte (l. c.) gelungen ist. Er findet im Benzolspektrum, daß Linien von entsprechender Stellung, z. B. die stärksten oder die schärfsten jeweils in Längsserien mit konstanter Differenz und gleichmäßigem Intensitätsabfall zusammengehören, daß überhaupt alle Linien in Längsserien sich einordnen, und daß durch die Überlagerung aller dieser Längsserien augenfällige „Gruppen" von ebenfalls gesetzmäßigem Bau entstehen.

Dieselben Gesichtspunkte gelten für die Monoderivate, und zwar für alle; die Komplikation, die hier auftritt und die ebenfalls wegen ihrer Gleichmäßigkeit typisch ist, braucht uns hier nicht zu beschäftigen. Im Pyridinspektrum vermißt man zunächst charakteristische Gruppen, die man bei der Besprechung durch ihr stärkstes Glied darstellen könnte; wir müssen uns also einzelne Linien heraussuchen. Platten, die nur die stärksten Linien zeigen, lassen sofort erkennen, daß man hier Längsserien aufstellen muß, und zwar fallen drei starke Linien auf, deren Zusammengehörigkeit sich nicht leugnen läßt. Es sind dies die Linien (die Indizes bedeuten die Intensität):

1)		$3586{,}5_{9}$		$3532{,}1_{7}$		$3477{,}7_{6}$
	Differenz:		54,4		54,4	

Im Gegensatz zu den Benzolserien, haben wir hier den Intensitätsabfall nach längeren Wellen. Aufnahmen, in denen die Endabsorption reduziert ist, lassen noch zwei weitere solcher Längsserien erkennen:

2)		$3686{,}1_{10}$		$3631{,}6_{8}$		$3577{,}4_{5}$
	Differenz:		54,5		54,2	

und

3)		$3786{,}5_{8}$		$3731{,}9_{6}$		$3677{,}4_{3}$
	Differenz:		54,6		54,5	

Zugleich treten einige Linien auf, in denen sich die 1. und 2. Serie fortzusetzen scheinen, da sie sich zahlenmäßig gut an das stärkste Glied anschließen, doch im Gegensatz zu obigen Seriengliedern wesentlich unschärfer sind. Die 1. Serie würde sich demgemäß ergänzen zu:

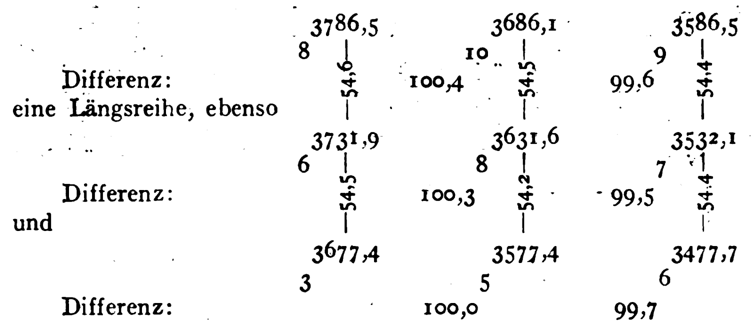
4)	$3695{,}2_{2}$		$3640{,}9_{7}$		$3586{,}5_{9}$		$3532{,}1_{7}$		$3477{,}7_{6}$
		54,3		54,4		54,4		54,4	

und die zweite zu:

5)	$3794{,}7_{3}$		$3740{,}1_{6}$		$3686{,}1_{10}$		$3631{,}6_{8}$		$3577{,}4_{5}$
		54,6		54,0		54,5		54,2	

Versucht man diese Längsserien, in denen die konstante Differenz 54,4 vorherrscht, in einen Zusammenhang zu bringen, so ist noch eine Differenz zu berücksichtigen; das stärkste Glied der 1. Serie 3586,5 hat gegen das letzte der 2. Serie 3577,4 die Differenz 9,1; eine ähnliche Differenz tritt zwischen dem stärksten Glied der 2. Serie 3686,1 und dem letzten Glied der 3. Serie 3677,4 auf, nämlich 8,7. Es könnte also scheinen, daß das stärkste Glied einer Serie gegen das letzte einer benachbarten Serie um den Mittelwert, 8,9 (r. mm) nach kürzeren Wellen verschoben sei. Für diesen Fall ließen sich die Serien 1 bis 3, indem man von den stärksten Gliedern derselben ausgeht, noch in einer Weise untereinander in Zu-

sammenhang bringen, die mehr an die Benzolstruktur erinnert. Es bilden die Glieder



Durch die Überlagerung dieser drei Längsserien mit typischer Differenz 100 würden drei Gruppen entstehen; das Anfangsglied der Gruppe ist immer das hellste, und die Gruppendifferenz ist 54. Die Glieder obiger Tabelle, in vertikaler Richtung zusammengefaßt, würden die drei Gruppen ergeben. Geht man wieder vom Benzol aus, so hat man ein zweites, gleiches, aber sehr viel schwächeres Spektrum weiter nach längeren Wellen zu erwarten. Ein solches kann man nun tatsächlich aufstellen:

	zu schwach				
	.....		3645,1 (2)		3545,1 (4)
Differenz:		100	—53,3—	100,0	—53,5—
	.....		3591,8 (1)		3491,6 (5)
Differenz:		100	—53,7—	100,2	—53,5—
	.....		3538,1 (0)		3438,1 (1)
Differenz:		100		100,0	

Die Gruppendifferenz ist hier, wie auch noch in anderen Serien gefunden wurde, 53,5. Aber es spricht für die Längsdifferenz 100, daß gerade diese beiden abweichenden Gruppen durch die Längsdifferenz 100 zusammengefaßt werden können. Schließlich würde man ein drittes, aber wieder sehr helles Teilspektrum im äußersten U.-V. aufsuchen. Als Anfangsglied käme die Linie $n = 3808$ ($i = 9$) in Betracht, nur heben sich hier die Linien so wenig aus dem kontinuierlichen Grund heraus, daß man nichts Genaues verfolgen kann. Inwieweit diese Beobachtung richtig ist, läßt sich durch die bei so geringer Dispersion gewonnenen Werte nicht entscheiden; immerhin kann sie späteren Beobachtern, die an einem Spektralapparat größter Dispersion die Wellenlängen der Spektrallinien und somit auch auftretende Differenzen exakter bestimmen, ein Hinweis sein, unter welchem Gesichtspunkt man nach einer Gesetzmäßigkeit suchen muß. Im Pyridinspektrum fand ich dann noch zwei Serien, in denen die Differenz 54,.. auftritt:

	3526,3	3471,9	3417,4
	3	4	5
Differenz:		54,4	54,5
	3482,9	3428,8	3374,5
	1	2	4
Differenz:		54,1	54,3

Außerdem ließen sich einige Serien verfolgen, in denen die Differenz 53,.. vorherrscht:

	3769,6	3716,2	3663,0
	7	6	4
Differenz:		53,4	53,2
	3616,2	3562,6	3508,9
	3	2	1
Differenz:		53,4	53,7
	3519,8	3466,4	3413,0
	2	2	4
Differenz:		53,4	53,4

Dieses Auftreten zweier typischer Differenzen, das bisher in den Benzolderivaten noch nie beobachtet worden ist, ist recht auffällig; jedoch scheint der Unterschied beider zu groß, als daß er durch die Fehlergrenze sich erklären ließe. Inwieweit beide Werte zulässig sind, oder ob es sich um einen Mittelwert beider handelt, der für das Spektrum charakteristisch ist, kann hier nicht entschieden werden, dazu müssen die Wellenlängen erst mit größerer Genauigkeit festgelegt werden. Eine dritte Art, die Linien zusammenzufassen, erhält man, wenn man rein zahlenmäßig vorgeht, ohne ein übereinstimmendes Aussehen der Serienlinien bei einer Zusammenfassung zu verlangen; so kann man allerdings Serien mit einer größeren Gliederzahl aufstellen:

1)

3786,5	3731,9	3677,4	3623,0	3568,9	3515,6	3461,2	3406,6	3353,2
8	6	3	0	1	2	3	0	0
	54,6	54,5	54,4	54,1	53,3	54,4	54,4	53,4

2)

3794,7	3740,9	3686,1	3631,6	3577,4	3523,0	3466,4	3413,0	3359,7
3	6	10	8	5	1	2	4	0
	54,6	54,0	54,5	54,2	54,4	56,6	53,4	53,3

3)

3695,2	3640,9	3586,5	3532,1	3477,7	3422,9	3368,6	3314,6
2	7	9	7	6	0	0	1
	54,3	54,4	54,4	54,4	54,8	54,3	54,0

Gegen diese Art der Zusammenfassung ließe sich einwenden, daß die Serien, im Gegensatz zu allen anderen aufgestellten Serien, keine durchweg übereinstimmende Differenz aufweisen; ferner findet man die Gesichtspunkte, die bei der Aufstellung der Benzolgesetzmäßigkeit von so grundlegender Bedeutung wurden, wie Aussehen der Linien, Intensitätsabstufung, Abschattierung und eventuell Vorbanden, gar nicht berücksichtigt; will man aber im Pyridin nach einer an das Benzol erinnernden

Struktur suchen, so darf man diese Gesichtspunkte nicht aufgeben. Man wird also kaum mit obiger Darstellung das Charakteristische des Spektrums treffen können, sie mag wohl für einige Glieder gelten, aber alle Linien werden sich nicht durch ein solches Schema ausdrücken lassen.

Im α-Picolinspektrum läßt sich eine Längsserie verfolgen, die sich aus den drei stärksten Linien zusammensetzt, die (wie bei der Beschreibung der Dampfspektren schon erwähnt) mit drei entsprechenden Pyridinlinien als drei Doublets auftreten; es sind die Linien:

	3476,2		3530,6		3585,0
	9		10		8
Differenz:		54,4		54,4	

Wie in der Serie der entsprechenden Pyridinlinien (Serie 1) tritt auch hier die Differenz 54,4 auf; weitere Serien derart wurden im α-Picolinspektrum nicht verfolgt.

Danach scheint es, als ob die Hauptserie des Pyridins im α-Picolin mit einer kleinen Verschiebung nach Rot wiederkehrt. Dagegen haben andere ebenso starke Pyridinlinien kein Analogon, während andererseits die übrigen in der Tabelle aufgeführten α-Picolinlinien nicht als verschobene Pyridinlinien aufgefaßt werden können. Im Pyridin ist es als möglich hingestellt worden, daß die obige Serie als erste Gruppe einer Längsserie mit der Differenz 100 aufgefaßt werden kann. Dann könnte man analog im Picolin, da die erste Gruppe unverändert da ist, auch die zweite Gruppe erwarten, deren erstes Glied bei $n = 3686$ bzw. $\lambda = 2713$ zu suchen wäre. Dies festzustellen, war aber nicht möglich, denn wenn man die kontinuierliche Absorption, die in das Spektrum hineinreicht, so weit zurückdrängt, so findet eine Absorption nicht mal mehr in den stärksten Picolinlinien statt.

In dem weit unschärferen Piperidinspektrum finden wir eine Struktur, die an den schönen und regelmäßigen Bau des Benzolspektrums weit deutlicher erinnert. Auf fast allen Platten fallen uns vier typische Triplets mit konstanter Differenz in den Schwingungszahlen auf, deren stärkste Komponente die mittlere ist und welche ganz an das Auftreten der „Gruppen" im Benzolspektrum erinnern. Diese Triplets entstehen durch die Überlagerung dreier Längsserien, die sich aus folgenden Linien zusammensetzen:

I.	4148,7		4084,6		4020,4		3956,0		3891,1
	2		7		8		7		6
	8,4	Diff.: 64,1	9,5	64,2	9,4	64,4	8,9	64,9	8,4
	4140,3		4075,1		4011,0		3947,1		3882,7
	5		9		10		10		10
	8,1	Diff.: 65,2	7,6	64,1	7,3	63,9	7,1	64,4	7,0
	4132,2		4067,5		4003,7		3940,0		3875,7
	6		7		7		8		6
		Diff.: 64,7		63,8		63,7		64,3	

Nach längeren Wellen kommt dann noch eine Gruppe heraus, die man bei oberflächlicher Betrachtung auch an die anderen Gruppen anreihen könnte. Dieses Triplet, das sich aus folgenden Linien zusammensetzt

II.	Linie	Intensität	Differenz
	3818,8	3	
			8,7
	3810,1	5	
			7,1
	3803,0	4	

und welches mit den Querdifferenzen 8,7 und 7,1 und mit der stärksten Komponente in der Mitte, einen ähnlichen Bau wie jene Triplets aufweist, ist jedoch bedeutend schwächer, und seine Hauptlinie weist gegen die des fünften Triplets 3882,7 eine abweichende Differenz auf. Aber gerade in dem Auftreten dieser Gruppe zeigt sich eine weitere Analogie zum Benzolspektrum; es beginnt hier ein zweites ähnliches Spektrum wie jenes, nur von geringerer Intensität, und der Annahme, daß sich die Linien in Serien fortsetzen, steht nichts im Wege, aber man kann die Glieder nicht erkennen, da sie schwächer werden und von den viel stärkeren Gliedern des ersten Spektrums überdeckt werden. So läßt sich zu 3803,0 noch ein weiteres Serienglied finden: 3867,3 ($i = 2$) mit der für Piperidin typischen Differenz 64,3; dagegen sind die den Wellenlängen 3810,1 und 3818,8 entsprechenden Serienglieder von Gliedern des ersten Spektrums überdeckt.

Ein drittes Teilspektrum von entsprechendem Bau wie I und II läßt sich dann noch in folgenden Linien erkennen:

III.			
	4111,3	4047,3	3984,2
	0	3	1
Differenz:		64,0	63,1
	4103,9	4040,1	3975,7
	4	5	3
Differenz:		63,8	64,4
	4097,2	4031,8	3967,9
	4	4	0
Differenz:		65,4	63,9

In dem Auftreten dieser Längsserien, die durch ihre Überlagerung das Piperidinspektrum durch augenfällige Gruppen (Triplets) charakterisieren, und darin, daß in dem Spektrum sich ein zweites nur schwächeres Teilspektrum von derselben Struktur finden läßt, liegt die große Ähnlichkeit mit dem Benzolspektrum, wie sie bei der Verschiedenheit beider Stoffe sowohl ihrer chemischen Struktur wie ihrem Verhalten als absorbierende Substanz nach, nicht zu erwarten war.

Absorption der Lösungen.

Als Lösungsmittel verwandte ich durchweg Alkohol; es gelangten folgende Konzentrationen zur Untersuchung: 1 g/mol jeder Substanz,

gelöst in 20 ccm, 100 ccm und 500 ccm Alkohol. Da infolge der starken Absorption als Schichtdicken nur sehr dünne Schichten benutzt werden konnten, fertigte ich mir ein Balysches Absorptionsgefäß an (Beschreibung s. S. 257); es gestaltete sich dann sehr leicht, Aufnahmen in einer Schicht von 5, 4, 3, 2 und 1 mm untereinander auf eine Platte zu photographieren, wodurch man zugleich ein übersichtliches Bild von dem Verlauf der Absorption erhielt. Für die Untersuchung der reinen Substanz wurde kapillare Schicht benutzt, man brachte zu diesem Zwecke einen Tropfen der Flüssigkeit zwischen zwei Quarzplatten und dehnte diese durch Zusammendrücken der Platten zu einer kapillaren Schicht aus. Die Belichtungszeit für die Untersuchung der Lösungen betrug bei der außerordentlich lichtstarken Anordnung, die ich zuletzt benutzte, höchstens 2 bis 3 Minuten. Während bei Benzol und den meisten Benzolderivaten im Flüssigkeitsspektrum die Dampfbanden oder den Hauptgruppen derselben entsprechende breite Bänder auftraten, also das Aussehen einer selektiven Absorption in etwa gewahrt ist, findet man in den Flüssigkeitsspektren von Pyridin usw. nur eine kontinuierliche ultraviolette Endabsorption, die mit abnehmender Schicht oder Konzentration sich auf ein breites Band reduziert und schließlich in mehrere kleine Wische sich auflöst.

Pyridin. Einen maximalen Wert erreicht die Absorption des reinen Pyridins in kapillarer Schicht, wobei von $\lambda = 2816$ (Pauer, $\lambda = 2837$) ab alles Licht absorbiert wird. In den alkoholischen Lösungen geht die Endabsorption langsam zurück, es tritt schließlich ein breites Band auf, welches man bei geeigneter Verdünnung und Schichtdicke in einige diffuse Wische auflösen kann. In folgender Tabelle sind einige Werte angegeben.

1 g/mol (0,079 g) in 20 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen		Hartley		
					Schichtdicke	kont. Spekt.	Abs. Streifen
	λ	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$		$1/\lambda$	
5 mm	2761	3622	—	—	5, 4 u.		
4 „	2753	3632	—	—	3 mm	3611	—
3 „	2737	3654	—	—			
2 „	2720	3676	—	—	2 u.		
1 „	2704	3698	—	—	1 mm	3647	—

1 g/mol in 100 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen		Hartley		
					Schichtdicke	kont. Spekt.	Abs. Streifen
	λ	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$		$1/\lambda$	$1/\lambda$
5 mm	2712	3687	—	—	5, 3, 4		
4 „	2704	3698	—	—	u. 2 mm	3707	3707—4426,7
3 „	2691	3716	—	—			
2 „	2670	3743	—	—			
1 „	—	—	2653—2350;	3769—4255	1 mm	—	3707—4253

1 g/mol in 500 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen		Hartley		
					Schichtdicke	kont. Spekt.	Abs. Streifen
	λ	1/λ	λ	1/λ		1/λ schw. bis	1/λ
5 mm	2660	3760	—	—	5 mm	3832	3768—4253
4 „	—	—	2645—2370;	3781—4219	4 u.		
			2639—2618;	3789—3820	3 mm	—	3768—4125
			2586—2555;	3867—3914			
3 „	—	—	2515—2494;	3976—4010			
			2458—2445;	4068—4090			
2 u.			2586—2555;	3867—3914	2 u.		
1 mm	—	—	2515—2494;	3976—4010	1 mm	4566	— —

Von früheren Beobachtern der Flüssigkeitsabsorption ist vor allem Hartley[1]) zu nennen. In der Tabelle sind seine Werte, die ich Kaysers Handbuch III (S. 180) entnommen habe, angeführt. Ferner hat Magini[2]) die Absorption des Pyridins untersucht, in einer Schicht von 10 mm findet er folgende Absorption:

$^1/_{10}$ n.-Lösung kontinuierlich bis $\lambda = 2782$
$^1/_{100}$ „ „ „ $\lambda = 2739$
$^1/_{1000}$ „ „ „ $\lambda = 2310$, 2598 bis 2430 Abs.-Str.
$^1/_{2000}$ „ stark geschwächt zwischen 2552 und 2460, durchlässig von 2300 ab
$^1/_{3000}$ „ alles Licht wird durchgelassen.

Pauer (l. c.) untersucht die Flüssigkeit zwischen Quarzplatten gepreßt und findet kontinuierliche Absorption von 2837 ab. Baker und Baly[3]) haben Pyridin und Homologe auch untersucht und finden dieselben Resultate wie Hartley.

Bei der Absorption der Picoline treten dieselben Erscheinungen auf wie bei Pyridin, auch hier ist eine kontinuierliche Endabsorption vorherrschend, die sich dann schließlich bei geeigneter Verdünnung und Schichtdicke auf mehrere Wische reduziert. In kapillarer Schicht zeigen beide Substanzen eine starke Absorption bis 2820, also ungefähr wie Pyridin. Das Verhalten der alkoholischen Lösungen ergibt sich aus folgenden Tabellen:

1 g/mol (0,094 g) α-Picolin in 20 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen		Hartley		
					Schichtdicke	kont. Spekt.	Abs. Streifen
	λ	1/λ	λ	1/λ		1/λ	1/λ
5 mm	2784	3592	—	—	5 u.		
4 mm	2778	3600	—	—	4 mm	3537	— —
3 „	2770	3610	—	—	3 u.		
2 „	2760	3623	—	—	2 mm	3556	— —
1 „	2743	3646	—	—	1 „	3580	3580—4331

[1]) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47**. 685—757 (1885).
[2]) R. Magini, Nuovo Cim. (5) **6**. 343—370 (1903).
[3]) Baker und Baly, Trans. chem. soc. **91**. 1122 (1907).

1 g/mol in 100 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen		Hartley		
					Schichtdicke	kont. Spekt.	Abs. Streifen
	λ	1/λ	λ	1/λ		1/λ	1/λ
5 mm	2749	3638	—	—	5, 4, 3 u.		
4 „	2741	3648	—	—	2 mm	3580	3580—4331
3 „	2731	3662	—	—			
2 „	2725	3670					
1 „	—	—	2714—2445;	3685—4090	1 mm	3580	3647—4331
					schw. bis	3611	

1 g/mol in 500 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen		Hartley		
					Schichtdicke	kont. Spekt.	Abs. Streifen
	λ	1/λ	λ	1/λ		1/λ	1/λ
5 mm	2725	3670	—	—	5 mm	3580	—
					schw. bis	3611	3647—4030
4 „	—	—	2709—2413;	3691—4144			
			2702—2672;	3701—3743	4, 3		
3 „	—	—	2641—2603;	3786—3842			
			2576—2541;	3882—3935	u.	3647	3647—4030
			2698—2674;	3706—3732	2 mm		
2 „	—	—	2630—2607;	3802—3836			
			2575—2548;	3883—3925			
1 „	—	—	—	—	1 mm	4560	—

α-Picolin ist von Hartley[1]) zweimal untersucht worden, seine Resultate, die ebenfalls Kaysers Handbuch entnommen sind, sind in obiger Tabelle angeführt. Ferner hat Soret[2]) Lösungen von Picolin in Wasser von den Konzentrationen 1 : 250, 1 : 1250 und 1 : 12500 untersucht. Er findet bei der stärksten Verdünnung ein Band, dessen Schwerpunkt bei ca. 2550 liegt.

Die alkoholischen Lösungen von β-Picolin führten zu folgenden Resultaten:

1 g/mol. β-Picolin in 20 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen	
	λ	1/λ	λ	1/λ
5 mm	2816	3551	—	—
4 „	2810	3559	—	—
3 „	2803	3568	—	—
2 „	2793	3580	—	—
1 „	2779	3598	—	—

[1]) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **41**. 45—49 (1882).
[2]) L.-J. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **9**. 513—554 (1883).

1 g/mol in 100 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen	
	λ	1/λ	λ	1/λ
5 mm	2783	3593	—	—
4 „	2777	3601	—	—
3 „	2769	3611	—	—
2 „	2761	3622	—	—
1 „	—	—	2753—2350;	3632—4255

1 g/mol in 500 ccm Alkohol.

Schichtdicke	kont. Spektr.		Abs. Streifen	
	λ	1/λ	λ	1/λ
5 mm	2751	3635	—	—
4 „	—	—	2731—2370;	3662—4220
3 „	—	—	2714—2458;	3685—4068
2 „	—	—	2712—2666; 2640—2602; 2575—2535;	3687—3751 3788—3843 3883—3945

Bei 1 mm sind die Wische verschwunden, man sieht nur noch eine Aufhellung des Grundes an den den Wischen entsprechenden Stellen: $\lambda = 2688$, $\lambda = 2615$ und $\lambda = 2550$. Baker und Baly (l. c.) haben β-Picolin untersucht und finden ein Band, dessen Boden bei 3800 liegt.

Aufnahmen von Piperidin in kapillarer Schicht oder in alkoholischer Lösung (1 g/mol in 20 ccm Alkohol) zeigten keine ultraviolette Absorption, es wurde in jedem Falle alles Licht durchgelassen. Hartley und ebenso Purvis, die beide Piperidin in alkoholischer Lösung untersuchten, finden keine Absorptionsbänder. Obwohl Piperidin in dampfförmigem Zustand ein ausgesprochenes selektives Absorptionsvermögen zeigt, finden wir im gelösten Zustand keine Absorption. Aber schon die unscharfen Linien des Dampfspektrums lassen erkennen, daß die Molekel oder die auf ihnen befindlichen Elektronen in ihren Schwingungen, auf deren Wirkung die Absorptionsbanden zurückzuführen sind, irgendwie gehemmt sind; und durch die Annahme, daß in den Lösungen diese Hemmung so groß ist, daß Schwingungen nicht mehr zustande kommen, ließe sich dieses Fehlen eines Absorptionsvermögen vielleicht erklären.

Ergebnisse.

1. Es wurde die Absorption von Pyridin, α-Picolin, β-Picolin und Piperidin im dampfförmigen Zustand untersucht; bei Pyridin, α-Picolin und Piperidin wurden frühere Messungen durch Festlegen einer größeren Zahl von Absorptionslinien, jede mit einem beschränkten Messungsfehler und einer sorgfältigen, relativen Intensitätsangabe versehen, überholt. Bei β-Picolin zeigten sich als selektive Absorption nur drei breitere Wische.

2. Anschließend an die für Benzol und Derivate aufgestellte Gesetzmäßigkeit ließen sich im Pyridinspektrum Längsserien aufstellen; doch mußte manche Frage hier offen gelassen werden, über die erst eine exakte Untersuchung bei größter Dispersion, für die die günstigen Versuchsbedingungen angegeben sind, entscheiden kann. Im α-Picolinspektrum ließ sich eine den Pyridinserien ähnlich gebaute Serie verfolgen. In dem Piperidinspektrum wurde eine Struktur gefunden, die sich an die des Benzols anschließt und die durch das Auftreten von Längsserien, die sich zu typischen Gruppen überlagern, charakterisiert ist.

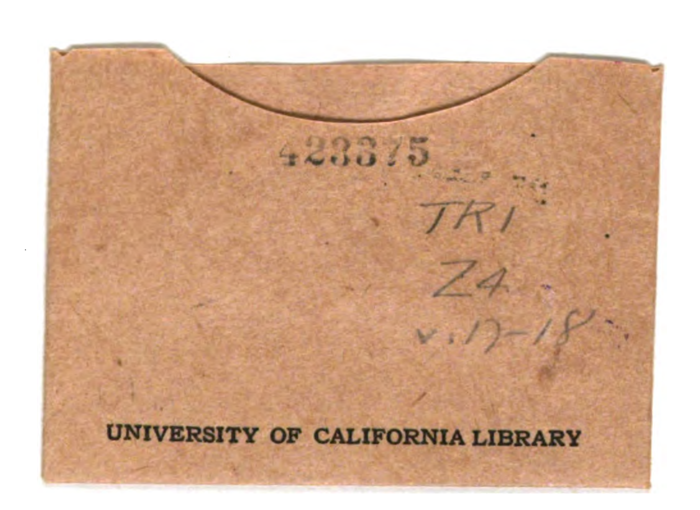
3. Es wurde die Absorption der reinen Substanz in kapillarer Schicht und der alkoholischen Lösungen (1 g/mol in 20, 100 und 500 ccm Alkohol) in 1 bis 5 mm-Schicht untersucht; aber es konnten, wie in früheren Untersuchungen, nur unscharfe Bänder gefunden werden, deren Lage genauer bestimmt wurde.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser, für die gütige Anregung zu dieser Arbeit, das Interesse, das er an ihrem Verlauf genommen, und die Freundlichkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

1) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie. Bd. 3.
2) H. Konen, Ann. d. Phys. **9**. 742ff.
3) L. Grebe und O. Holtz, Ann. d. Phys. **39**. 1243 (1912).
4) R. Witte, Zur Struktur der ultravioletten Absorptionsspektren des Benzols und seiner Monoderivate. Auf Grund neuer Messungen. Diss. Bonn 1914.
5) V. Henri, Phys. Zeitschr. (1) **14**. 516 (1913).
6) Exner und Haschek, Wellenlängen-Tabellen für spektralanalytische Untersuchungen. Bd. 2. Leipzig 1912.
7) J. Pauer, Wied. Ann. **61**. 363—379 (1897).
8) J. E. Purvis, Journ. chem. soc. **97**. 692.
9) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47**. 685—757 (1885).
10) R. Magini, Nuovo Cim. (5) **6**. 343—370 (1903).
11) F. Baker und E. C. C. Baly, Trans. chem. soc. **91**. 1122 (1907).
12) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **41**. 45—49 (1882).
13) J.-L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **9**. 513—554 (1883).
14) Fr. Cremer, Das Absorptionsspektrum des Toluols im Ultravioletten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**. 349—367 (1912).
15) G. Weimer, Die Absorption des Äthylbenzols im Ultravioletten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**. 33—53 (1913).

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



423375
TR1
Z4
v.17-18
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY



